

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Nanophysique

Présentée et soutenue par :

Renaud MARTY

le : vendredi 30 septembre 2011

Titre :

Réponse optique de nanostructures plasmoniques complexes

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales

Directeur(s) de Thèse :

Dr. Arnaud ARBOUET et Pr. Vincent PAILLARD

Rapporteurs :

Pr. Alain Dereux

Université de Bourgogne (Dijon)

Pr. Michel Orrit

Universiteit Leiden (Leiden)

Membre(s) du jury :

Dr. Gérald Dujardin

LPM-CNRS (Orsay)

Pr. Xavier Marie

INSA (Toulouse)

Dr. Otto Muskens

University of Southampton

Dr. Christian Girard

CEMES-CNRS (Toulouse)

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse du Centre National de la recherche scientifique et à l'Université Paul Sabatier Toulouse III. Je remercie Jean-Pierre Launay, directeur du laboratoire lors du début de ma thèse de m'y avoir accueilli ainsi que son successeur Alain Claverie.

Je remercie MM Alain Dereux, Michel Orrit, Xavier Marie, Gérald Dujardin et Otto Muskens de s'être intéressés à mon travail de thèse en participant à mon jury ainsi que pour leur relecture précise du manuscrit.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse Arnaud Arbouet et Vincent Paillard pour leur disponibilité et leur aide au cours de ces années. Leur patience et leur gentillesse ont non seulement rendu ces années extrêmement agréables mais aussi permis de développer mes connaissances dans ce monde riche et fascinant des nano-sciences. Arnaud Arbouet a guidé mes premiers pas dans le laboratoire d'optique, vide au début de ma thèse, pour m'apprendre à devenir expérimentateur après mes études de physique fondamentale. Il a su patiemment me faire découvrir les techniques optiques de champ lointain permettant de sonder les propriétés de nano-objets individuels ainsi que les expériences résolues en temps de spectroscopie femtoseconde. Je remercie les services électroniques et mécaniques du CEMES qui nous ont aidé à développer ces expériences ultra-sensibles.

Christian Girard a toujours été présent pour m'aider à comprendre en profondeur les concepts des nano-sciences et notamment ceux associés à l'interaction rayonnement-matière. Je le remercie pour son investissement important durant ma thèse. Nous avons également étroitement collaboré avec Adnen Mlayah et Erik Dujardin au cours de ces trois années de thèse. Merci à eux pour leur aide et leur disponibilité.

Durant mon travail de thèse, j'ai eu l'opportunité de partir durant deux mois à l'institut

Remerciements

des sciences photoniques de Barcelone. Je remercie Romain Quidant et Guillaume Baffou de m'y avoir accueilli et de m'avoir aidé durant ces deux mois. Ils m'ont permis de découvrir de nouvelles expériences d'optique dans le contexte riche que constitue ce laboratoire. Je garderai un très bon souvenir de ce passage et de tous les membres de cette équipe.

Je remercie les équipes de MM. Sudhiran Tripathy et Ming Yong Han de l'IMRE de Singapour pour la collaboration fructueuse que nous avons eu avec eux. Un grand merci à Nicolas Renon et plus généralement au groupement de calcul CALMIP de Toulouse qui nous a permis de réaliser l'ensemble des simulations de ma thèse.

Je remercie également tous les doctorants et post-doctorants du CEMES qui m'ont accompagné durant ces trois années et avec qui j'ai partagé mes réussites et mes contrariétés. Merci aux membres des équipes nanomatériaux pour la spectroscopie et nanomatériaux pour l'électronique avec qui nous avons partagé les mêmes bureaux durant ces trois années dans une ambiance de travail vraiment très agréable et chaleureuse.

Enfin, je tiens à remercier tous mes amis toulousains d'adoption et aveyronnais ainsi que ma famille pour leur présence, leur soutien et leur confiance durant toutes ces années.

Table des matières

Introduction générale	1
I Propriétés optiques de nanostructures de métaux nobles : plasmons localisés de surface	5
1 Description des propriétés optiques d'une nanostructure par la méthode des fonctions de Green	6
1.1 Description du problème et choix de la méthode :	6
1.2 Equations de Maxwell	8
1.3 Equation d'onde pour le champ électrique	9
1.4 Principe de la résolution d'une équation différentielle par le formalisme des fonctions de Green	10
1.5 Résolution de l'équation d'onde	11
1.5.1 a) Equation de Lippmann-Schwinger	11
1.5.2 b) Interprétation physique du tenseur dyadique de Green	12
1.5.3 c) Expression de la susceptibilité du champ	13
1.5.4 d) Equation autocohérente et forme résolue : équation de Dyson	14
1.6 Champ proche et champ lointain	15
2 Réponse optique de nano-objets métalliques en interaction	18
2.1 Etudes de réseaux d'objets lithographiés en interaction	19
2.1.1 a) Contexte :	19
2.1.2 b) Trimères de disques :	19
2.1.3 c) Trimères d'anneaux	23

2.1.4	d) Conclusion :	25
3	Distribution des charges au sein de nanostructures plasmoniques : identification des résonances	26
3.1	Contexte :	26
3.2	Densité de charge tridimensionnelle induite dans une nanostructure métallique :	27
3.2.1	a) Distribution tridimensionnelle des charges :	27
3.2.2	b) Informations physiques :	30
3.3	Identification de la nature des résonances :	32
3.3.1	a) Nano-disque : mise en évidence de la résonance plasmon de surface	33
3.3.2	b) Nano-cylindre : résonance transverse et longitudinale	34
3.3.3	c) Nano-antenne : couplage électromagnétique entre deux nano-prismes :	35
3.3.4	d) Nano-prisme : modes multipolaires	36
3.4	Perspectives :	37
4	Conclusion du chapitre :	37
II	Statistique d'émission d'un système quantique en géométrie confinée	39
1	Interactions électromagnétiques entre nanostructures plasmoniques et systèmes émetteurs	42
1.1	Description du problème	44
1.2	Champ électrique local : équations de Maxwell	45
1.3	Equations d'évolution du système quantique : équations de Bloch	46
2	Densité locale d'états photoniques (LDOS) et durée de vie de l'état excité d'un système quantique	50
2.1	Définition de la LDOS :	51
2.2	Lien entre le propagateur généralisé et la LDOS	52
2.3	Durée de vie de l'état excité du système fluorescent :	54
3	Intensité et statistique d'émission d'un système quantique	59
3.1	Intensité d'émission en régime stationnaire	60
3.2	Equations aux taux (Rate Equations (RE)) :	62
3.2.1	a) Population de l'état excité $\rho_{ee}(t)$	62
3.2.2	b) Fonction d'auto-corrélation de second ordre $g^{(2)}(\tau)$	64
3.2.3	c) Fonctions d'auto-corrélation expérimentale et théorique	65

3.2.4	d) Interprétation d'une mesure expérimentale	67
3.3	Régime de couplage fort et oscillations de Rabi	69
4	Conclusion	73
III Spectroscopies optiques de nano-objets métalliques individuels : mise en œuvre expérimentale		75
1	Introduction : détection optique de nano-objets individuels	76
2	Spectroscopie par modulation de position	79
2.1	Principe de la méthode	79
2.2	Réalisation pratique	80
3	Spectroscopie pompe-sonde femtoseconde de nano-objets individuels	84
3.1	Principe	84
3.2	Dispositif expérimental	86
3.3	Bruit et limite du dispositif	88
4	Photoluminescence à deux photons	90
4.1	Principe de la méthode et dispositif expérimental	90
4.2	Sensibilité et niveau de signal	91
IV Microscopie par excitation à deux photons d'une nanostructure métallique		95
1	Résultats expérimentaux	96
1.1	Les échantillons	96
1.2	Spectroscopie d'extinction de nanoparticules métalliques individuelles : .	97
1.3	Microscopie de photoluminescence à deux photons	99
1.3.1	a) Dispositif expérimental	99
1.3.2	b) Cartes du signal TPL de nanostructures métalliques	100
1.3.3	c) Spectres TPL engendrés par des nanostructures plasmoniques individuelles	100
2	Analyse comparative des signaux de diffusion et de TPL	103
2.1	Configuration étudiée	103
2.2	Calcul de l'intensité diffusée	103
2.3	Calcul de l'intensité du signal TPL	106
2.4	Comparaison de la TPL et de la diffusion de la lumière par une nano-sphère métallique	109
3	Généralisation du modèle à des nanostructures de formes quelconques	110
4	Conclusion	117

V	Spectroscopie femtoseconde de la dynamique vibrationnelle d'un nano-objet individuel	119
1	Modes de vibration d'une nanoparticule métallique	120
1.1	Eléments de théorie des milieux continus	121
1.2	Résolution de l'équation de Navier-Stokes pour une nano-sphère	122
1.3	Modes de vibration d'objets plus complexes	124
2	Spectroscopie résolue en temps de la dynamique vibrationnelle de nanoparticules métalliques	125
2.1	Dynamique ultrarapide de nanoparticules métalliques	125
2.1.1	a) Thermalisation électronique	126
2.1.2	b) Thermalisation électrons-réseau	127
2.1.3	c) Vibrations acoustiques et thermalisation avec l'environnement	127
2.2	Etude résolue en temps des vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques	127
2.2.1	a) Excitation de vibrations acoustiques	127
2.2.2	b) Détection des modes de vibration acoustiques de nanostructures plasmoniques	129
3	Vibrations acoustiques de nano-anneaux d'or individuels :	130
3.1	Echantillon et caractérisation optique	130
3.2	Modes de vibration de nano-anneaux d'or individuels	132
3.2.1	a) Détection des vibrations acoustiques	132
3.2.2	b) Identification du mode de vibration détecté	134
3.3	Influence de l'environnement sur l'amortissement des vibrations acoustiques	137
3.3.1	a) Amortissement des vibrations	137
3.3.2	b) Interprétation des amortissements : rôle de l'interface or/chrome	138
3.4	Changement de l'environnement des nano-anneaux	142
4	Conclusion	146
	Conclusion générale	147
	Bibliographie	149
	Annexe : Etudes de réseaux denses de nano-colonnes d'argent auto-assemblées	171
1	Mesures expérimentales :	171
2	Modification de la constante diélectrique liée au confinement	172
3	Mise en évidence du couplage : cas de deux nano-colonnes	174

4	Réseaux de nano-colonnes :	176
5	Influence de la forme :	177
6	Comparaison expérience-théorie :	178
7	Etude des propriétés de champ proche optique :	179

Introduction générale

Depuis environ une dizaine d'années, un nouveau domaine de recherche s'est construit autour de l'exploitation des résonances plasmon de nanostructures métalliques. Cette discipline qui connaît actuellement un essor extraordinaire a été baptisée « plasmonique » [1] par analogie avec la photonique ou l'électronique à cause de son potentiel pour le traitement de l'information [2].

Historiquement, la communauté de l'optique de champ proche a étudié les plasmons de surface sur des films métalliques ainsi que sur des structures lithographiées avec pour objectif d'établir une cartographie précise des champ lumineux produits par les plasmons. Parallèlement, une démonstration expérimentale de guidage optique a été rapportée dès 2000 par l'équipe de R. M. Dickson [3] par adressage optique de nano-fils d'or. Ensuite, des configurations plus complexes (pistes métalliques, bifurcations, miroirs de Bragg, ...) ont été conçues pour guider des plasmons de surface en géométrie coplanaire avec un confinement latéral mono-modal [4, 5]. Aujourd'hui, la possibilité de transporter de l'information avec une circuiterie plasmonique intégrée dans un dispositif électrique et avec des débits atteignant quelques centaines de Gb/s est en cours de démonstration [6]. Ces dernières avancées ouvrent des perspectives au niveau du traitement optique de l'information.

Dès les années 1970, avant l'avènement de la plasmonique moderne, la modification du signal optique de molécules par la présence de surfaces métalliques a été observée [7, 8]. En particulier, lorsqu'on s'intéresse au signal de diffusion inélastique, on parle d'effet Raman exalté de surface (SERS) [9]. Depuis une dizaine d'années, l'amélioration des techniques de fabrication et des spectroscopies optiques ont permis d'étudier des systèmes modèles constitués d'un centre émetteur unique et de nanostructures plasmoniques ayant des propriétés optiques contrôlées. Ce type d'architecture hybride a montré la possibilité de contrôler l'intensité de fluorescence ainsi que la statistique de photons d'un centre émetteur individuel et constitue une voie inté-

ressante pour un traitement quantique de l'information [10–13]. La modification des propriétés d'émission de systèmes quantiques est également étudiée pour concevoir des milieux à gain qui peuvent notamment permettre de compenser, au moins partiellement, la perte d'énergie associée à la propagation de plasmons de surface confinés latéralement à l'interface entre un film d'or et un polymère dopé avec des fluorophores [14–16].

Par ailleurs, la sensibilité des plasmons de surface à l'environnement des objets a été utilisée très tôt pour développer des capteurs [17]. Du point de vue des applications commerciales, on peut citer le système Biacore dont le principe est de détecter le changement d'environnement à la surface d'un film d'or par réflectivité et de façon résolue en temps. Plus récemment, la possibilité de fabriquer, d'assembler et de mesurer précisément les propriétés optiques de nano-objets plasmoniques individuels a permis d'obtenir des résonances ayant de meilleurs facteurs de qualité (objets colloïdaux notamment)[18–21]. Cela a alors permis de concevoir des systèmes extrêmement sensibles à leur environnement permettant de détecter de faibles quantités de composés biologiques ou même des bactéries en suivant l'évolution de la RPS [22]. Ce type de dispositif est notamment intéressant en nano-médecine pour la détection spécifique de cellules, bactéries, ...

Parallèlement, des travaux ont étudié les mécanismes de conversion d'énergie au sein des systèmes métalliques depuis l'absorption de lumière par le gaz d'électrons jusqu'au transfert vers l'environnement. Ils ont permis de mettre en évidence des modifications de la dynamique ultrarapide électronique et vibrationnelle liées à la réduction en taille des systèmes. Pour suivre la conversion de l'énergie, des techniques optiques résolues en temps à l'échelle de la femtoseconde sont un outil privilégié. La présence de résonances plasmon de surface permet de détecter les modes de vibration acoustiques de nano-objets métalliques individuels et donc de sonder les propriétés mécaniques de la particule et de son environnement à l'échelle nanométrique [23, 24]. Le contrôle de la dissipation de l'énergie au sein de nanostructures est également important pour les applications comme nano-sources de chaleur (hyperthermie) [25, 26].

Cette présentation non exhaustive des thématiques dérivées de la plasmonique permet de montrer non seulement la richesse du domaine (interaction entre chimie, physique et biophysique) mais aussi la complémentarité des différentes problématiques qui lui sont associées (objets individuels, traitement de l'information, sonde locale de l'environnement, ...). La multitude des axes de recherche qu'elle a engendrés et les diverses applications qui en ont résulté, en ont fait un domaine majeur des nanosciences. La figure (1) présente quelques applications récentes de la plasmonique. Bien qu'il ne soit pas exhaustif, cet organigramme donne une idée du foisonnement d'études, d'applications et de réalisations issues de cette discipline. Plus récemment, à cette liste d'applications originales vient s'ajouter une nouvelle voie de recherche

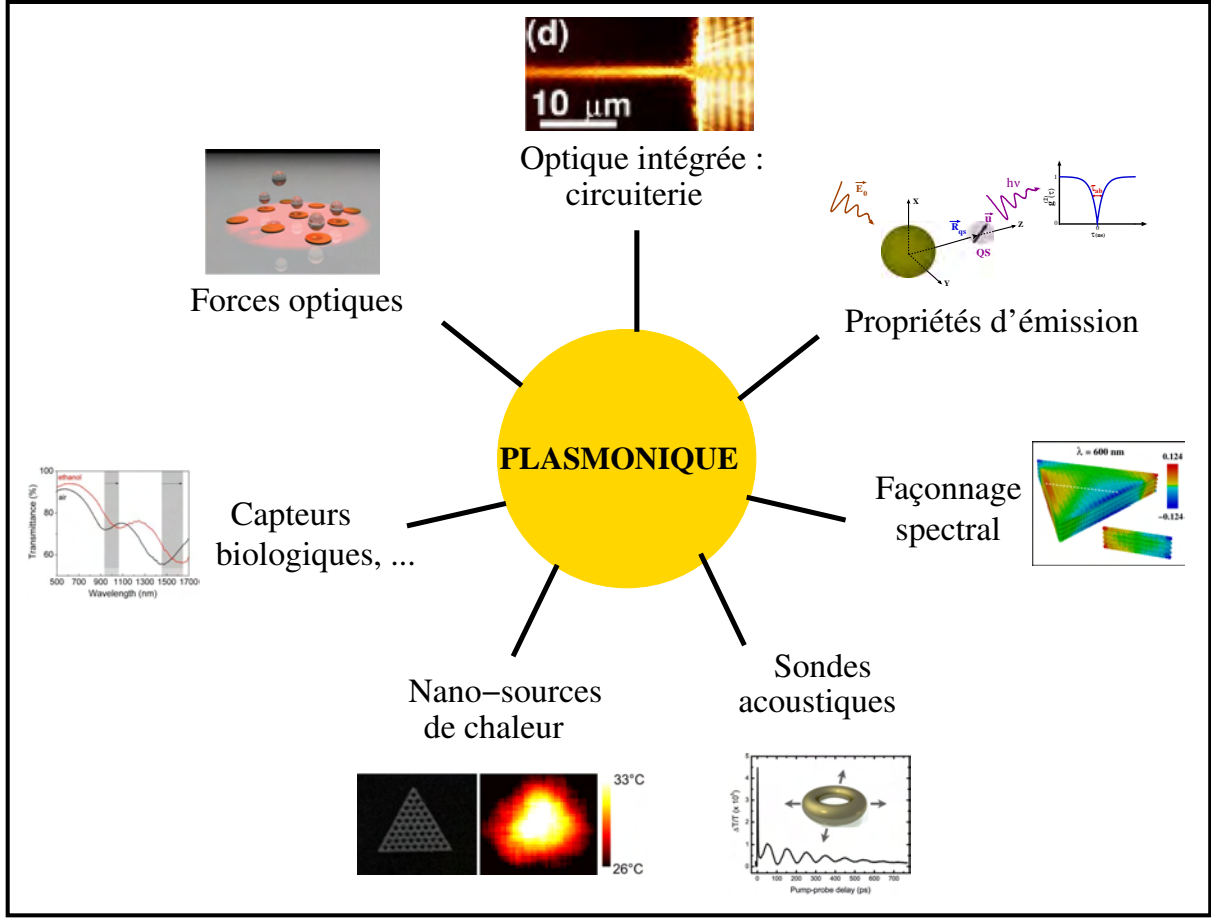


Figure 1 – Illustration montrant un échantillon d'applications dérivées de la plasmonique pour les nanosciences.

qui consiste à exciter directement les plasmons du métal à partir du courant tunnel d'une pointe STM [27–31]. Ce genre de dispositif sera sûrement intéressant dans l'avenir car il permet de créer des nano-sources de lumière sans passer par la voie traditionnelle basée sur l'utilisation de lasers.

Dans ce contexte, mon travail de thèse a consisté à étudier, de façon théorique et expérimentale, les échanges d'énergies avec des structures plasmoniques complexes ou hybrides, et ceci à différentes échelles d'espace et de temps.

Le chapitre 1 présente quelques éléments théoriques utiles à la description du champ électromagnétique autour et à l'intérieur de nanostructures métalliques. Nous avons opté pour la méthode du tenseur de Green développé il y a quelques années pour l'optique de champ proche. Cette méthode est utilisée pour analyser plusieurs expériences récentes sur des structures plasmoniques complexes où l'interaction en champ proche optique entre nano-objets conduit à

l'apparition de propriétés optiques originales. Ensuite, nous décrivons un développement de ce formalisme afin de calculer la distribution électronique modale associée aux résonances plasmon de surface. Cet outil permet d'analyser la nature des résonances plasmon et peut être utilisé pour optimiser des configurations afin d'exciter des modes spécifiques selon les propriétés désirées (modes noirs ou modes brillants par exemple).

Dans le chapitre 2, nous considérons le couplage entre des structures plasmoniques et des centres émetteurs (molécules, puits quantiques, ou centres NV). En développant les travaux de G. Colas des Francs et al, nous expliquons l'influence de nanostructures plasmoniques sur les propriétés d'émission de centres émetteurs voisins. En confrontant nos simulations à des expériences récentes, nous montrons qu'il est possible de modifier la statistique de photons d'un émetteur par nanostructuration de l'environnement.

Le chapitre 3 présente les différentes expériences que nous avons développées au CEMES durant mon travail de thèse pour suivre la distribution de l'énergie injectée dans des nanostructures plasmoniques. Tout d'abord, nous décrivons la spectroscopie de modulation spatiale qui mesure la section efficace d'extinction de nanoparticules individuelles. Ensuite, le dispositif de spectroscopie pompe-sonde femtoseconde est présenté. Cette technique permet de suivre de façon résolue en temps la dynamique électronique et vibrationnelle ultrarapide d'une nanostructure excitée par une impulsion laser. Finalement, nous présentons la photoluminescence à deux photons qui permet d'accéder à la cartographie de l'énergie au voisinage de nanostructures plasmoniques. Pour les différentes expériences, nous discutons le niveau de signal en fonction des objets étudiés et évaluons notre limite de sensibilité actuelle.

Dans le chapitre 4, nous utilisons la photoluminescence à deux photons pour cartographier la distribution de l'énergie au voisinage de nanostructures plasmoniques. Ensuite, une étude comparative avec des mesures d'extinction sur des nano-objets individuels met en lumière les spécificités de cette technique. Finalement, les variations spatiales et les dépendances spectrales de ce signal sont analysées à l'aide d'un modèle simple.

Dans le chapitre 5, nous étudions le transfert d'énergie entre des nanostructures plasmoniques et leur environnement à travers l'étude des vibrations acoustiques de nanoparticules individuelles. Nous utilisons les résonances plasmon de surface des nanostructures pour détecter efficacement les modes de vibration acoustiques par spectroscopie femtoseconde. Nous identifions les modes basses fréquences de vibration excités puis nous discutons l'influence du couplage mécanique avec le substrat sur la période et l'amortissement des modes acoustiques d'objets lithographiés. L'étude des vibrations dans deux environnements différents nous permet alors d'analyser l'impact du milieu entourant les nano-objets sur leur transfert d'énergie élastique.

Chapitre I

Propriétés optiques de nanostructures de métaux nobles : plasmons localisés de surface

Les particules de métaux nobles sont utilisées depuis longtemps pour leurs propriétés optiques. Les exemples classiques de leur utilisation se trouvent dans la fabrication de vitraux ou de certaines coupes colorées confectionnés dès l'antiquité à partir de fines inclusions de cuivre, d'or ou d'argent. Ces propriétés optiques particulières sont en fait liées à l'existence d'excitations électroniques collectives appelées résonances plasmon de surface (RPS) qui absorbent certaines longueurs d'onde du spectre visible. Ce phénomène provient du confinement diélectrique entre la structure métallique et son environnement et non pas du confinement quantique observé dans des nanostructures semi-conductrices [32]. Son origine physique a été identifiée au XIX^{ième} siècle par M. Faraday [33] puis modélisée par Mie au début du XX^{ième} siècle [34]. La position spectrale de cette RPS dépend fortement de la forme, de l'environnement et dans une moindre mesure de la taille ce qui permet de modifier les propriétés optiques d'un nano-objet par sa structuration. Cette modularité des propriétés optiques s'avère intéressante pour un grand nombre d'applications (capteurs solaires, commutation optique, marquage moléculaire en biologie, ...). Depuis maintenant une vingtaine d'années, les progrès des techniques de fabrication par voie physique (comme la lithographie électronique) ou chimique (auto-assemblage de nanoparticules colloïdales par exemple) ont permis de fabriquer des objets de forme, de taille et d'espacement contrôlés à l'échelle du nanomètre. Dans un même temps, les améliorations des diverses techniques de spectroscopie et d'imagerie optique sont telles qu'il est possible de mesurer leurs propriétés optiques en champ lointain et même en champ proche. Par exemple, les techniques basées sur des sondes locales comme le Photon Scanning Tunneling Microscope (PSTM) ou le Scanning Near field Optical Microscope (SNOM) [35–38] permettent de mesurer le champ proche optique au voisinage de nanostructures individuelles avec une résolution pouvant atteindre quelques dizaines de nanomètres. Récemment, l'utilisation de spectroscopies

non-linéaires comme la photoluminescence à deux photons a permis de mesurer localement certaines propriétés optiques de ces particules plasmoniques avec une technique de type champ lointain [39]. Dans ce cas, la résolution est limitée par la diffraction (typiquement 250 nm). Pour déterminer les propriétés de champ lointain, la microscopie optique classique en champ clair ou en champ sombre a été perfectionnée [40] et de nouvelles méthodes ont été développées (comme les spectroscopies de photothermie [41, 42] et de modulation spatiale [43]) afin de caractériser les propriétés optiques d'objets individuels de faibles dimensions (jusqu'à environ 2 nm). Les études associées à ces nanoparticules ont mis en évidence la diversité de leurs propriétés optiques ainsi que des configurations dans lesquelles plusieurs objets couplés par le champ électromagnétique conduisent à des effets intéressants (forte localisation et exaltation du champ électrique, décalages spectraux vers les grandes longueurs d'ondes ou hybridation des modes plasmon en champ lointain notamment).

Afin de pouvoir décrire la généralité et la complexité de ces phénomènes, le modèle de type « quasi-statique » [44] ou même les méthodes de Gans [44] et de Mie [34] ne sont pas adaptées à ce type de système. Dans ce chapitre, je présenterai un formalisme permettant de résoudre les équations de Maxwell afin de déterminer les propriétés optiques de champ proche et de champ lointain de nanostructures métalliques de formes quelconques. Dans une deuxième partie, ce formalisme sera appliqué pour comprendre les propriétés optiques d'objets complexes récemment fabriqués par lithographie électronique. Enfin, le formalisme sera étendu au calcul de la densité volumique de charge dans la nanostructure afin de visualiser leur répartition en fonction de la nature de l'éclairage et de la forme des objets.

1 Description des propriétés optiques d'une nanostructure par la méthode des fonctions de Green

1.1 Description du problème et choix de la méthode :

Le problème général que l'on va traiter est schématisé sur la figure (I.1). Une nanostructure de forme arbitraire, positionnée dans un environnement quelconque, est éclairée par un champ électromagnétique $\{\mathbf{E}, \mathbf{B}\}$. La réponse optique de nanostructures métalliques peut être décrite par la permittivité diélectrique du matériau massif dans une approche de type *petit solide* tant que les objets ont des dimensions supérieures à quelques nanomètres [32]. Dans l'exemple développé en annexe, on verra que le confinement du mouvement électronique impose une modification de la constante diélectrique intrabande lorsque la taille des objets devient inférieure

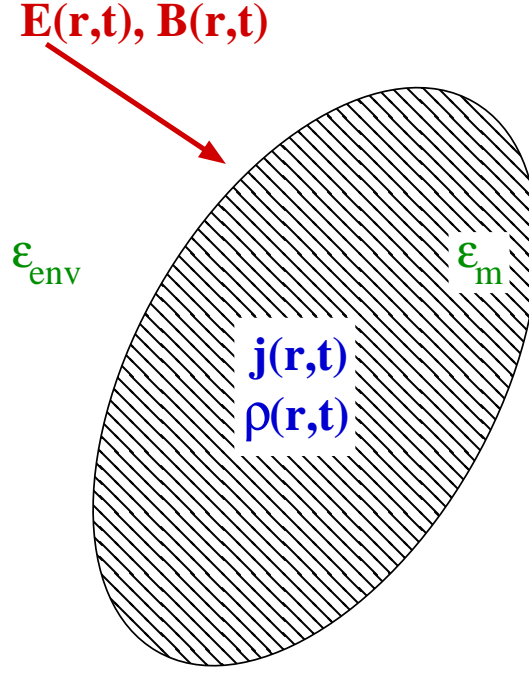


Figure I.1 – Représentation générale du problème étudié. Un nano-objet de forme quelconque est éclairé par un champ électromagnétique incident $\{\mathbf{E}(\mathbf{r},t), \mathbf{B}(\mathbf{r},t)\}$. L'objet est décrit par sa permittivité diélectrique ϵ_m , sa densité de charge $\rho(\mathbf{r},t)$ et son vecteur densité de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$. L'environnement de la nanostructure est décrit par permittivité diélectrique ϵ_{env} .

à la dizaine de nanomètre. Le champ électromagnétique résultant de l'interaction entre la lumière incidente et la matière est alors obtenu par résolution des équations de Maxwell. Pour ce faire, plusieurs méthodes numériques ont été développées [45]. La méthode des éléments finis dans l'espace et le temps (Finite Difference Time Domain (FDTD)) permet de résoudre directement les équations de Maxwell dans l'espace du temps et des positions. Cette méthode est très efficace pour des matériaux peu dispersifs mais elle semble moins adaptée aux objets métalliques [46] et en particulier ceux de petite taille. La méthode différentielle des réseaux (Grating Difference Method (GDM)) dans l'espace des fréquences spatiales et spectrales est particulièrement efficace pour traiter des réseaux étendus. Enfin, la méthode des fonctions de Green et la méthode des éléments finis de frontière (Boundary Element Method (BEM)) donnent une solution intégrale des équations de Maxwell dans l'espace des positions et des fréquences (chapitre 4 de la référence [38]). Elles sont particulièrement bien adaptées à des systèmes de faibles dimensions ayant une réponse spectrale complexe. Ces méthodes se différencient par une intégration réalisée à la surface (BEM) ou dans le volume (méthode des fonctions de Green) des objets. Dans la suite, nous n'utilisons pas la méthode BEM car nous étudions des objets de faibles tailles (présentant un rapport surface sur volume relativement élevé) ayant à priori des

surfaces complexes pour lesquels une discrétisation en volume semble plus adaptée. Une autre méthode appelée méthode des dipôles couplés (Discrete Dipole Approximation (DDA) [47] ou Coupled Dipole Approximation (CDA)) permet aussi de traiter ces géométries. Celle-ci s'appuie sur une discrétisation de la structure en un ensemble de nano-sphères, très petites devant la longueur d'onde dans le milieu, positionnées sur un réseau cubique et couplées entre elles. Dans la suite, seule la méthode de la fonction de Green sera présentée car elle permet de traiter les configurations expérimentales où les nanostructures sont déposées sur des surfaces ou incluses dans un système multicouche. Ce formalisme a d'abord été utilisé par G. S. Agarwal [48] dans le contexte de la physique des surfaces puis il a été repris et étendu pour décrire les propriétés électromagnétiques dans le champ proche optique de nanostructures par C. Girard, A. Dereux et O. J. F. Martin [49]. Bien que des articles de revue [45, 50] et des chapitres de livre [38, 51] traitent ce problème de façon détaillée, j'ai repris ici les étapes clés du raisonnement. Ces étapes permettront de comprendre le développement du formalisme présenté dans la troisième partie de ce chapitre ainsi que la base des modèles présentés dans les chapitres 2 et 4.

1.2 Equations de Maxwell

Reprenons le système de la figure (I.1) et associons à notre nano-objet une densité de charge $\rho(\mathbf{r}, t)$ et de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$. Pour décrire la réponse optique de ce nano-objet de permittivité diélectrique $\epsilon_m(\omega)$ positionné dans un environnement de constante diélectrique $\epsilon_{env}(\omega)$ (figure (I.1)) nous utilisons les équations de Maxwell. En unités c.g.s., elles s'écrivent :¹

$$\begin{aligned}\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \text{ (Maxwell - Faraday)} \\ \nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= 4\pi\rho(\mathbf{r}, t) \text{ (Maxwell - Gauss)} \\ \nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \text{ (Maxwell - Ampere)} \\ \nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= 0 \text{ (Maxwell - flux)}\end{aligned}\tag{I.1}$$

où $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ est le déplacement électrique et $(\mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \mathbf{B}(\mathbf{r}, t))$ le champ électromagnétique. Dans l'espace de Fourier², on obtient :

1. Afin d'étudier la réponse optique de nanostructures, les unités c.g.s. sont adaptées car elles permettent d'obtenir des dimensions simples pour les observables. Par exemple, la polarisabilité s'exprime comme un volume et le propagateur a la dimension de l'inverse d'un volume. De plus, les constantes fondamentales comme la permittivité et perméabilité du vide sont généralement implicites. Cela simplifie les calculs analytiques et l'expression des résultats.

2. pour le temps uniquement.

I.1 Description des propriétés optiques d'une nanostructure par la méthode des fonctions de Green

$$\begin{aligned}
\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{i\omega}{c} \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) \\
\epsilon_{env}(\omega) \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= 4\pi \rho(\mathbf{r}, \omega) \\
\nabla \wedge \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{-i\omega \epsilon_{env}(\omega)}{c} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \\
\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) &= 0
\end{aligned} \tag{I.2}$$

où la convention prise pour la transformée de Fourier est :

$$f(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \text{ et } f(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt \tag{I.3}$$

$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega)$, $\rho(\mathbf{r}, \omega)$, et $\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega)$ sont les amplitudes de Fourier des observables correspondantes. Dans la suite, la dépendance spectrale de la permittivité diélectrique de l'environnement sera implicite ($\epsilon_{env} = \epsilon_{env}(\omega)$).

1.3 Equation d'onde pour le champ électrique

Afin de déterminer le champ électromagnétique en un point \mathbf{r} , la théorie de la fonction réponse va être utilisée. Dans la suite, seul le cas du champ électrique sera présenté puisque les nanomatériaux que l'on va étudier sont non magnétiques. Cette méthode pourrait néanmoins être appliquée de façon similaire pour obtenir le champ magnétique [52, 53].

Des équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère (équations (I.2)), on peut déduire l'équation suivante pour le champ électrique :

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)) = \frac{i\omega}{c} \left[-\frac{i\omega \epsilon_{env}}{c} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) \right] \tag{I.4}$$

De plus, la densité de charge et le vecteur densité de courant sont reliés à la polarisation de la matière $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ par [54] :

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}, \omega) &= -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \\
\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) &= -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)
\end{aligned} \tag{I.5}$$

La relation $\nabla \wedge (\nabla \wedge \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}$ et les équations (I.5) permettent d'écrire l'équation (I.4) sous la forme :

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) + k_0^2 \epsilon_{env} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -4\pi \left[k_0^2 + \frac{1}{\epsilon_{env}} \nabla \nabla \right] \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{I.6})$$

où $k_0 = \omega/c$. Cette équation est l'équation de Helmholtz.

1.4 Principe de la résolution d'une équation différentielle par le formalisme des fonctions de Green

Afin de résoudre l'équation différentielle vectorielle complexe (I.6), la théorie des fonctions de Green peut être utilisée [38, 55]. Je présente ici les équations de base que nous utiliserons dans la suite pour résoudre l'équation (I.6).

Soit $\mathcal{O}_{\mathbf{r}}$ un opérateur différentiel agissant sur la variable \mathbf{r} , et $f(\mathbf{r})$ et $g(\mathbf{r})$ deux fonctions arbitraires vérifiant l'équation :

$$\mathcal{O}_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) \quad (\text{I.7})$$

La fonction de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ solution de l'équation homogène vérifie l'équation :

$$\mathcal{O}_{\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{I.8})$$

Nous supposons que cette fonction de Green associée à l'opérateur vectoriel $\mathcal{O}_{\mathbf{r}}$ est connue. L'intérêt majeur de la théorie des fonctions de Green réside dans la possibilité de trouver la solution d'une équation différentielle à partir de la solution de l'équation homogène :

$$f(\mathbf{r}) = \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} g(\mathbf{r}) \quad (\text{I.9})$$

$$= \mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') \quad (\text{I.10})$$

$$= \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') \quad (\text{I.11})$$

1.5 Résolution de l'équation d'onde

1.5.1 a) Equation de Lippmann-Schwinger

Sous forme opératorielle, l'équation d'onde (I.6) s'écrit :

$$\mathcal{O}_{\mathbf{r}}\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\mathcal{A}_{\mathbf{r}}\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{I.12})$$

où : $\mathcal{O}_{\mathbf{r}} = \Delta + k^2$ avec $k = \omega/c$, $\mathcal{A}_{\mathbf{r}} = 4\pi[k_0^2\mathbf{I} + \frac{1}{\epsilon_{env}}\nabla\nabla]$ et \mathbf{I} est la matrice identité. Ainsi le tenseur dyadique de Green $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, solution d'une équation similaire à (I.12) avec un second membre proportionnel à une distribution de Dirac, s'écrit :

$$\mathcal{O}_{\mathbf{r}}\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\mathcal{A}_{\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad \text{i.e.} \quad \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1}\mathcal{A}_{\mathbf{r}}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{I.13})$$

L'application du théorème de Green aux équations (I.12) et (I.13) permet d'écrire le champ électrique sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.14})$$

La solution générale s'écrit alors comme la superposition du champ électrique incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ solution de l'équation d'onde homogène (en l'absence de milieu matériel) et de la solution particulière obtenue avec le second membre :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.15})$$

Dans cette équation, l'intégrale porte sur le volume V de l'objet qui s'est polarisé sous l'effet du champ électrique incident. Afin de relier simplement la polarisation dans le milieu matériel et le champ électrique, on considère une réponse locale (i.e. la réponse en un point \mathbf{r} ne dépend pas de celle aux autres points \mathbf{r}') et linéaire (amplitude et gradient du champ électrique suffisamment faibles pour négliger les termes non-linéaires) :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = \chi(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{I.16})$$

$\chi(\mathbf{r}, \omega)$ est la susceptibilité de la matière. Pour un milieu isotrope et homogène, elle s'exprime en fonction de la permittivité diélectrique par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, \omega) &= \left\{ \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_{env}}{4\pi} \right\} \mathbf{I} \quad \text{si } \mathbf{r} \in V \\ &= 0 \quad \text{à l'extérieur du volume} \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Le champ électrique s'écrit alors :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.18})$$

Cette relation est l'équation de *Lippmann-Schwinger*. Elle relie de façon auto-cohérente le champ électrique incident au champ électrique total résultant de la réponse de la matière à cette excitation.

1.5.2 b) Interprétation physique du tenseur dyadique de Green

Pour mieux comprendre la signification physique du tenseur dyadique de Green $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, on considère le cas simple d'un dipôle $\mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega)$ oscillant à la pulsation ω et positionné en $\mathbf{r}' = \mathbf{0}$. Dans ce cas, le vecteur polarisation s'écrit : $\mathbf{P}(\mathbf{r}', \omega) = \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{0})$. En substituant cette relation dans (I.14), le champ électrique engendré par le dipôle $\mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega)$ s'écrit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.19})$$

Cet exemple montre que $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ décrit la relation entre la polarisation d'un milieu matériel en un point \mathbf{r}' et le champ électrique au point \mathbf{r} [54]. On l'appelle susceptibilité du champ électrique par analogie avec la susceptibilité de la matière $\chi(\mathbf{r}, \omega)$. $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est également appelé propagateur puisqu'il traduit l'influence en un point \mathbf{r} de la présence d'un terme source positionné en \mathbf{r}' . Cette interprétation physique de la susceptibilité du champ est à la base

I.1 Description des propriétés optiques d'une nanostructure par la méthode des fonctions de Green

du calcul du tenseur dyadique de Green pour une surface infinie ou un système multicouche [51, 56, 57]. La résolution du problème associé à un système supporté est obtenue en remplaçant le tenseur dyadique de Green $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ d'un milieu infini par le tenseur $\mathbf{S}'(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ où $\mathbf{S}_{surf}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est la fonction réponse associée à un dipôle positionné en \mathbf{r}' à proximité du système multicouche considéré. La possibilité de traiter simplement et de façon exacte les systèmes supportés constitue un des avantages majeurs de la méthode de la fonction de Green.

1.5.3 c) Expression de la susceptibilité du champ

La relation de Lippmann-Schwinger exprime la solution des équations de Maxwell en fonction du champ incident. Il reste néanmoins à expliciter la forme du tenseur dyadique de Green $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Pour cela, on utilise la relation (I.13) entre la susceptibilité du champ et les opérateurs vectoriels :

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \mathcal{A}_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{I.20})$$

D'après les équations (I.12) et (I.8), il est possible d'interpréter l'expression $\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ comme la fonction de Green scalaire $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ associée à l'équation d'onde homogène :

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_{\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + k_0^2 \epsilon_{env} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

La solution $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ de l'équation d'onde homogène est la fonction d'onde sphérique :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{I.22})$$

où k est le vecteur d'onde dans le milieu environnant ($k = k_0 \sqrt{\epsilon_{env}}$). La commutation des opérateurs $\mathcal{O}_{\mathbf{r}}^{-1}$ et $\mathcal{A}_{\mathbf{r}}$ conduit à la relation :

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \mathcal{A}_{\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\
&= \left[k_0^2 + \frac{1}{\epsilon_{env}} \nabla \nabla \right] \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\
&= \left[-k_0^2 \epsilon_{env} \mathbf{T}_1(\mathbf{R}) - ik_0 \epsilon_{env} \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_3(\mathbf{R}) \right] \frac{e^{ik|\mathbf{R}|}}{\epsilon_{env}}
\end{aligned} \tag{I.23}$$

où $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ est la coordonnée relative entre le terme source positionné en \mathbf{r}' et le point \mathbf{r} d'observation du champ électrique. Les tenseurs $\mathbf{T}_1(\mathbf{R})$, $\mathbf{T}_2(\mathbf{R})$, $\mathbf{T}_3(\mathbf{R})$ s'écrivent :

$$\mathbf{T}_1(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{R}\mathbf{R} - R^2\mathbf{I}}{R^3}, \quad \mathbf{T}_2(\mathbf{R}) = \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - R^2\mathbf{I}}{R^4}, \quad \mathbf{T}_3(\mathbf{R}) = \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R} - R^2\mathbf{I}}{R^5} \tag{I.24}$$

Ils permettent de décrire respectivement les effets de champ proche ($\mathbf{T}_3(\mathbf{R}) \sim \frac{1}{R^3}$), de champ lointain ($\mathbf{T}_1(\mathbf{R}) \sim \frac{1}{R}$) et de zone intermédiaire ($\mathbf{T}_2(\mathbf{R}) \sim \frac{1}{R^2}$). De plus, les variations spectrales de chaque terme de l'équation (I.23) sont différentes, ce qui induit un décalage spectral lors de la propagation : la propagation vers la zone de champ lointain est plus favorable pour les vecteurs d'onde les plus grands. Cette meilleure propagation des courtes longueurs d'ondes provient de la plus grande densité d'états disponibles à haute énergie.³

1.5.4 d) Equation autocohérente et forme résolue : équation de Dyson

L'équation auto-cohérente de Lippmann-Schwinger (I.18) permet d'exprimer le champ électrique d'une nanostructure en tout point de l'espace lorsque le propagateur de l'environnement $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est connu. Il est possible d'écrire cette équation sous la forme résolue suivante [49, 51] :

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega) \\
\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \mathbf{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \chi(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)
\end{aligned} \tag{I.25}$$

Dans cette expression, $\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est appelé propagateur généralisé du champ et permet de relier directement le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ au champ incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$. L'auto-cohérence est

3. L'origine physique de ce décalage spectral en longueur d'onde dû à la meilleure propagation des courtes longueurs d'ondes est un problème général en électromagnétisme et peut également être observé sur le spectre d'émission d'un corps noir [58].

I.1 Description des propriétés optiques d'une nanostructure par la méthode des fonctions de Green

contenue dans le tenseur dyadique de Green $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ qui est relié au propagateur $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ par l'équation de Dyson :

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int_V d\mathbf{r}'' \mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \cdot \chi(\mathbf{r}'', \omega) \cdot \mathcal{S}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega) \quad (\text{I.26})$$

En pratique, le propagateur généralisé $\mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est calculé en chaque couple de points $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de la structure. Lorsque l'équation de Dyson a été résolue, le champ électrique peut alors être obtenu en tout point de la structure quelque soit le type d'illumination. L'équation de Lippmann-Schwinger (I.18) donne alors accès au champ électrique en n'importe quel point de l'espace en propageant le champ de chaque terme source de la structure par le théorème de Huygens-Fresnel généralisé [49].

1.6 Champ proche et champ lointain

Le formalisme présenté jusqu'à présent permet de calculer le champ électrique quelles que soient les conditions d'éclairement, la morphologie du nano-objet ou son environnement [45, 50, 59]. On peut montrer de façon tout à fait générale que le champ électrique solution des équations de Maxwell est une superposition d'ondes planes et d'ondes évanescentes dont les propriétés sont très différentes [38]. Contrairement aux basses fréquences spatiales, les fréquences spatiales élevées du champ électromagnétique qui définissent le champ proche optique et qui portent l'information nécessaire pour imager fidèlement des motifs de dimension inférieure à la longueur d'onde ne se propagent pas jusqu'à la zone de champ lointain. Ceci explique le critère d'Abbe qui limite la résolution spatiale des microscopies de champ lointain à une demi longueur d'onde. Pour parvenir à dépasser cette limite, deux solutions sont possibles. La première consiste à diminuer la longueur d'onde pour pouvoir étudier de plus petites structures tout en respectant le critère d'Abbe. Dans le cas de nanostructures plasmoniques présentant une forte réponse dans le domaine du visible et du proche infra-rouge, cette solution n'est pas intéressante. La seconde solution exige de détecter les ondes évanescentes qui portent les fréquences spatiales élevées du champ électromagnétique. Celles-ci décroissent très rapidement avec la distance et ne peuvent donc être détectées que par des microscopies à sonde locale comme le Scanning Near field Optical Microscope (SNOM) ou le Photon Scanning Tunnelling Microscope (PSTM) [35–38]. La résolution de ces microscopies est conditionnée par le rayon de courbure de la pointe couplée avec ces ondes évanescentes et la fonction de transfert de la sonde [60]. Celle-ci est typiquement limitée à 20 nm. Certaines images expérimentales réalisées en SNOM sont

présentées dans la référence [36]. Du fait de la complexité de la mise en œuvre des microscopies optiques en champ proche et de l'effet perturbateur de la pointe sur les systèmes étudiés, des techniques alternatives en champ lointain ont été développées. On peut citer par exemple la photoluminescence à deux photons qui a été récemment utilisée pour visualiser la distribution spatiale de l'énergie électromagnétique au voisinage de nanostructures plasmoniques d'or [39]. Pour caractériser complètement la réponse optique des nanostructures, nous allons étudier dans la suite le signal détecté en zone d'onde et la structure du champ proche au voisinage des nano-objets.

En champ lointain, la réponse optique d'un nano-objet est généralement caractérisée en mesurant son absorption, sa diffusion ou son extinction. L'extinction correspond à l'atténuation du faisceau incident (somme de l'absorption et de la diffusion) induite par la structure. Les sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{scat} sont reliées aux puissances absorbée W_{abs} et diffusée W_{scat} par la nanostructure par les relations suivantes :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{W_{abs}}{\langle \Pi \rangle}, \quad \sigma_{scat}(\omega) = \frac{W_{scat}}{\langle \Pi \rangle}, \quad \sigma_{ext}(\omega) = \sigma_{abs} + \sigma_{scat} \quad (\text{I.27})$$

où $\langle \Pi \rangle$ est la valeur moyenne du vecteur de Poynting du faisceau incident ($\Pi(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) \wedge \mathbf{B}_0(\mathbf{r}, t)}{\mu_0}$) donnant la densité de puissance transportée par l'onde incidente. Le théorème optique permet alors de relier la section efficace d'extinction d'un objet de volume V au champ incident \mathbf{E}_0 et à la polarisation de la matière \mathbf{P} par la relation [47] :

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_{env}}}{\lambda_0 |\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)|^2} \int_V d\mathbf{r} \text{Im}\{\mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)\} \quad (\text{I.28})$$

où λ_0 est la longueur d'onde incidente dans le vide.

La section efficace d'absorption peut s'exprimer sous la forme suivante [44] :

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_{env}}}{\lambda_0 |\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)|^2} \int_V d\mathbf{r} \text{Im}\{\epsilon_m\} |\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2 \quad (\text{I.29})$$

où $\text{Im}\{\epsilon_m\} |\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2$ correspond à la densité volumique de puissance absorbée par une nano-structure de permittivité ϵ_m . La section efficace de diffusion est alors simplement déduite de la différence entre $\sigma_{ext}(\omega)$ et $\sigma_{abs}(\omega)$.

I.1 Description des propriétés optiques d'une nanostructure par la méthode des fonctions de Green

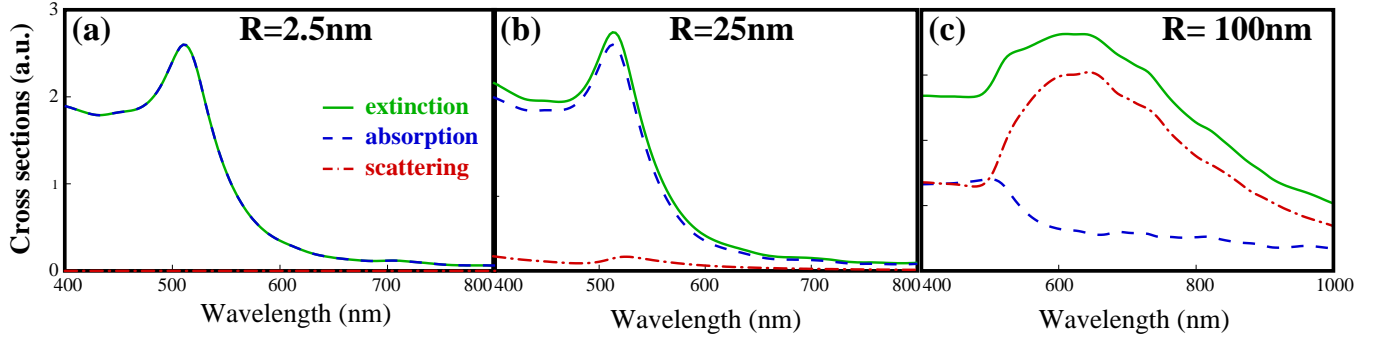


Figure I.2 — Spectres d'absorption, de diffusion et d'extinction pour une nano-sphère d'or de (a) 2.5 nm, (b) 25 nm et (c) 100 nm de rayon déposée sur un substrat de verre. Le vecteur d'onde incident est perpendiculaire au substrat.

La figure (I.2) présente les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de nano-sphères d'or de différentes dimensions déposées sur un substrat de verre. Pour toutes les nano-sphères, on observe l'apparition d'une résonance plasmon de surface. Celle-ci est située à environ 520 nm pour les petites sphères (cas a et b) et se décale vers le rouge lorsque la taille de la sphère augmente (cas c). De plus, l'extinction est dominée par l'absorption pour les petites nanoparticules alors que la diffusion gouverne la réponse optique des plus grandes nanoparticules⁴.

D'un autre côté, le champ proche optique est caractérisé par l'existence d'ondes évanescentes confinées au voisinage des surfaces des objets. Les variations spatiales et spectrales sub-longueur d'onde du champ électromagnétique résultant de ce confinement nécessitent une analyse beaucoup plus précise. En effet, la distribution de l'intensité peut être relativement complexe et les spectres en champ proche optique dépendent fortement de la position d'observation. Pour caractériser le comportement du champ électrique au voisinage de nanostructures, deux types de données doivent être représentées. Les spectres de champ proche optique $\mathbf{I}(\mathbf{R}_0, \omega)$ donnent accès aux variations de l'intensité en champ proche en un point fixe \mathbf{R}_0 en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Les cartes d'intensité $\mathbf{I}(\mathbf{R}, \omega_0)$ permettent de représenter la topographie de l'intensité du champ électrique dans le champ proche optique pour une longueur d'onde fixée. Afin d'illustrer cette complexité, la figure (I.3) présente trois spectres de champ proche et une carte d'intensité réalisée au-dessus d'une nanosphère d'or de 2.5 nm de rayon.

Dans la partie suivante, nous allons utiliser le formalisme présenté dans cette première partie afin d'étudier la réponse optique en champ proche et en champ lointain de nanostructures complexes. Ces exemples montreront que le couplage électromagnétique entre objets peut for-

4. Deux méthodes basées sur la détection de l'absorption ont été récemment développées pour détecter des objets individuels de faible taille [41, 43].

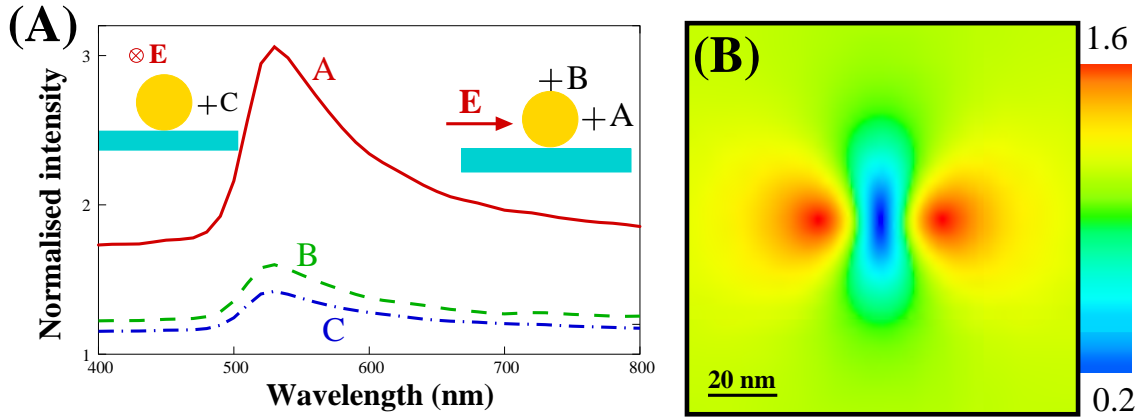


Figure I.3 – (a) Spectres de champ proche au voisinage d'une nanosphère d'or de 2.5 nm de rayon. Les positions d'observation et la configuration du champ électrique incident sont indiquées dans l'insert et sont situées à 1 nm de la surface de la sphère. (b) Carte de l'intensité du champ proche optique normalisé réalisée au-dessus de la nanosphère d'or de 2.5 nm de rayon à $\lambda = 530$ nm.

tament modifier leurs propriétés optiques de champ proche et de champ lointain (décalage ou apparition de nouvelles résonances plasmon de surface).

2 Réponse optique de nano-objets métalliques en interaction

Afin de fabriquer des nanostructures d'or ou d'argent, différentes méthodes peuvent être utilisées. Par exemple, la méthode de déposition par ablation laser permet d'obtenir des objets de taille nanométrique sur de grandes zones. La faible taille de ces objets est intéressante en vue d'une miniaturisation des dispositifs optiques mais le contrôle de leur taille et de leur forme est limité. La méthode de lithographie électronique permet de mieux contrôler la forme des nanostructures mais celles-ci ne peuvent pas être fabriquées sur des zones aussi importantes et leurs tailles sont généralement supérieures à la centaine de nanomètres. Dans le cadre de ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'étudier la réponse optique de systèmes métalliques d'or et d'argent réalisées par ces deux techniques de fabrication au travers de diverses collaborations. Dans cette partie, je vais présenter une étude réalisée dans ce contexte. Une autre étude est détaillée en annexe.

2.1 Etudes de réseaux d'objets lithographiés en interaction

2.1.1 a) Contexte :

Pour comprendre le rôle du couplage électromagnétique entre nano-objets sur leur réponse optique, nous avons étudié en collaboration avec A. Mlayah et C. Girard des nanostructures complexes où la distance entre objets est plus petite que la distance d'atténuation du champ électromagnétique. Ces objets, initialement conçus pour des applications en bio-détection, ont été fabriqués par lithographie électronique au sein de l'équipe de S. Tripathy (Institute for Material Research and Engineering, Singapour). L'optimisation du procédé de fabrication a permis d'obtenir des objets de taille sub-micronique avec un contrôle de quelques nanomètres et une bonne reproductibilité. Le formalisme de Green présenté dans la première partie de ce chapitre va être utilisé pour étudier deux types de structures de même symétrie, à savoir des trimères de disques [17, 61] et des trimères d'anneaux [62]. Les propriétés optiques de ces nano-résonateurs ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques [63, 64]. Ces structures sont particulièrement intéressantes pour les applications biomédicales [65, 66] car elles présentent une RPS ajustable sur la fenêtre optique de transparence du corps humain située entre 700 et 1000 nm. De plus, le champ proche associé à cette résonance peut être très localisé. Cela permet d'améliorer l'efficacité de détection par exemple par rapport à d'autres objets comme des nano-cylindres d'or [66] dont la résonance est située dans la même gamme de longueur d'onde. En confrontant mesures expérimentales et résultats de simulations numériques, nous avons pu déterminer le rôle respectif des facteurs de taille, de forme et d'environnement.

2.1.2 b) Trimères de disques :

La figure (I.4) présente une image de microscopie électronique en balayage (MEB) (figure (I.4a)) et de microscopie à force atomique (AFM) (figure (I.4b)) d'un réseau de trimères de disques. Pour un pas de 1 μm , les spectres expérimentaux présentent des RPS dont la position varie en fonction de la taille des disques ($\lambda_{RPS} = 620\text{ nm}$ pour un diamètre $D = 96\text{ nm}$ et $\lambda_{RPS} \simeq 700\text{ nm}$ pour un diamètre $D = 127\text{ nm}$) pour un même espacement entre les disques de 10 nm et une même hauteur de 25 nm (figures (I.5a)) et (I.5b)). Les mesures ont été réalisées sur des substrats de quartz et les nanostructures d'or ont été déposées sur une couche d'adhésion de chrome de 3 nm d'épaisseur. Cet environnement a été pris en compte dans la modélisation des structures en incluant la contribution de la surface. Les simulations donnent un accord satisfaisant pour les trimères de disques de 96 nm de diamètre ($\lambda_{RPS} = 650\text{ nm}$ sur la figure (I.5a)). Pour les disques de plus grandes tailles (figure (I.5b)), le spectre théorique contient

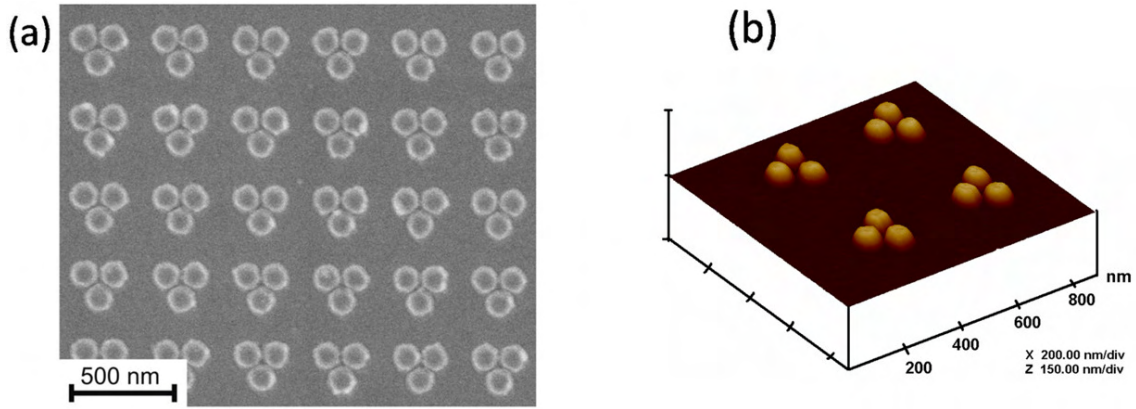


Figure I.4 – (a) Image MEB de trimères de disques d'or espacés de 400nm fabriqués par lithographie électronique. (b) Image AFM des trimères de disques.

trois résonances centrées autour de la position expérimentale de 700 nm. Les pics présents sont attribués aux différents modes plasmon d'un trimère individuel provenant du couplage entre les modes de chacun des trois disques. La distance entre les disques étant fixée à 10 nm, on constate que le couplage intra-trimère est plus important pour les disques de grandes tailles et induit un décalage vers le rouge ainsi qu'une structuration de la résonance. La figure ((I.5b)) montre ainsi que la position et la forme des résonances dépendent fortement de la distance inter-disques au sein du trimère. L'absence des trois résonances fines sur le spectre expérimental est attribuée à l'hétérogénéité, même faible, des trimères (fluctuation dans les tailles des disques et dans les distances entre disques). Cette hypothèse est corroborée expérimentalement par la plus grande largeur à mi-hauteur de la résonance plasmon pour les disques de grande tailles.

Le point très intéressant de cette étude provient de l'apparition d'une bande dans le proche infra-rouge lorsque le pas du réseau de trimères décroît de 1 μm à 400 nm (figures (I.5c) et (I.5d)). Afin d'interpréter cette résonance, la simulation d'un réseau de trimères de disques est nécessaire. Le système étant un réseau régulier de nanoparticules, la diffraction de Bragg pourrait être à l'origine de cette résonance. Néanmoins, le changement de la position de la résonance en fonction de la taille des disques suggère que cette bande provient de l'interaction entre les trimères lorsque leur séparation devient comparable à leur taille. De façon analogue aux calculs présentés en annexe sur des nano-colonnes d'argent, un réseau suffisamment grand doit être simulé afin de minimiser l'influence des effets de bords. D'un point de vue numérique, la taille des objets considérés rend difficile la simulation de cette configuration. Ainsi, la confrontation avec l'expérience sur ce système ne pourra être quantitative. Les calculs sur des réseaux de 16 trimères présentés sur les figures (I.5c) et (I.5d) montrent l'apparition d'une bande dans l'infra-rouge. L'amplitude relative entre les deux bandes infra-rouges associées aux deux tailles de

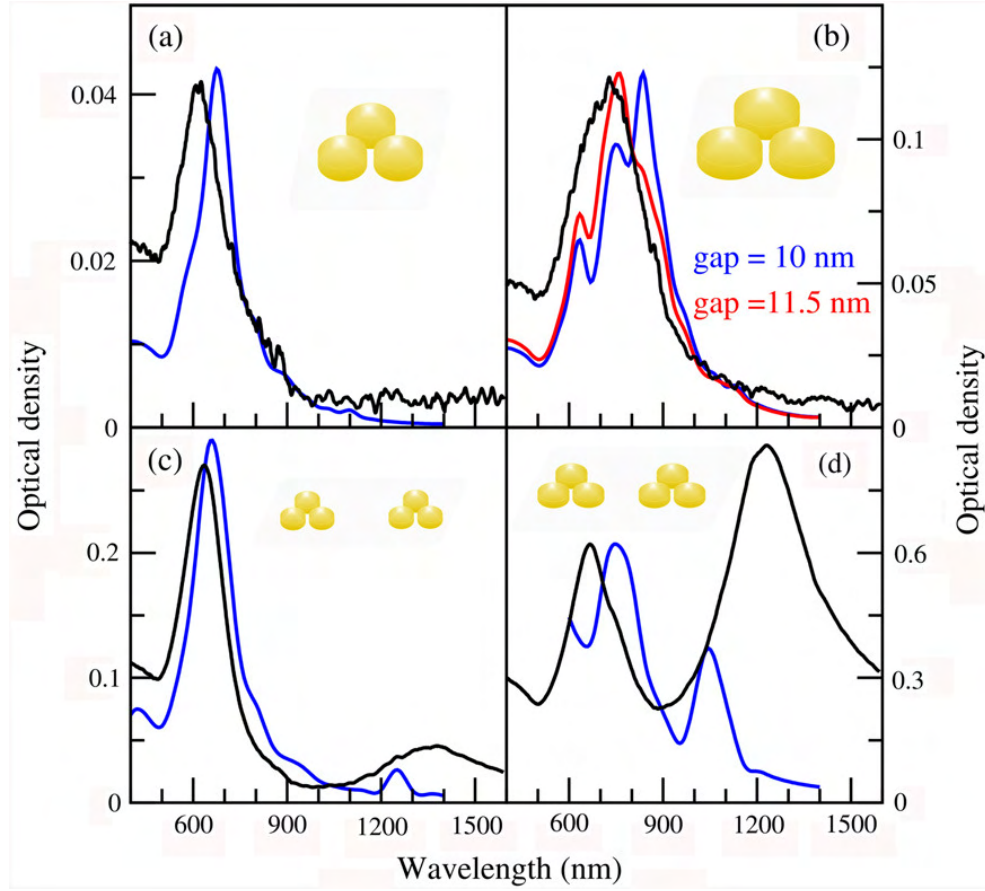


Figure I.5 – Spectres d’extinction mesurés (trait continu noir) et simulés (trait continu bleu ou rouge) sur des trimères de disques de 96 nm de diamètre ((a) et (c)) et de 127 nm de diamètre ((b) et (d)). Les figures (a) et (b) correspondent à une distance inter-trimères de 1 μm alors que le pas est de 400 nm pour (c) et (d). Les courbes théoriques représentées en trait continu bleu et rouge correspondent à la simulation d’un réseau de 16 trimères de disques. La distance entre disques au sein d’un trimère est de 10 nm (sauf en (b) où le cas d’une distance de 11.5 nm est représenté en rouge). Les spectres expérimentaux et théoriques ont été obtenus avec un champ électrique non polarisé dans le plan des objets (moyenne sur toutes les polarisations dans le plan des objets).

disques est en accord avec les mesures expérimentales. Cet effet provient du plus fort couplage inter-trimères pour les disques de 127 nm de diamètre.

Afin de visualiser la topographie associée aux résonances plasmon mesurées en champ lointain, des cartes du champ proche optique ont été calculées (figure (I.6)). Aux longueurs d’onde $\lambda = 633\text{nm}$, $\lambda = 767\text{nm}$ et $\lambda = 833\text{nm}$, l’intensité en champ proche optique est localisée sur le trimère de disque mais sa topographie précise dépend de la résonance considérée. Cela confirme que les trois résonances situées dans le rouge correspondent à différents modes plasmons soutenus par le trimère. De plus, la localisation de l’énergie dans l’espace inter-disques pour $\lambda = 767\text{nm}$ et $\lambda = 833\text{nm}$ permet de comprendre la grande sensibilité de ces résonances à

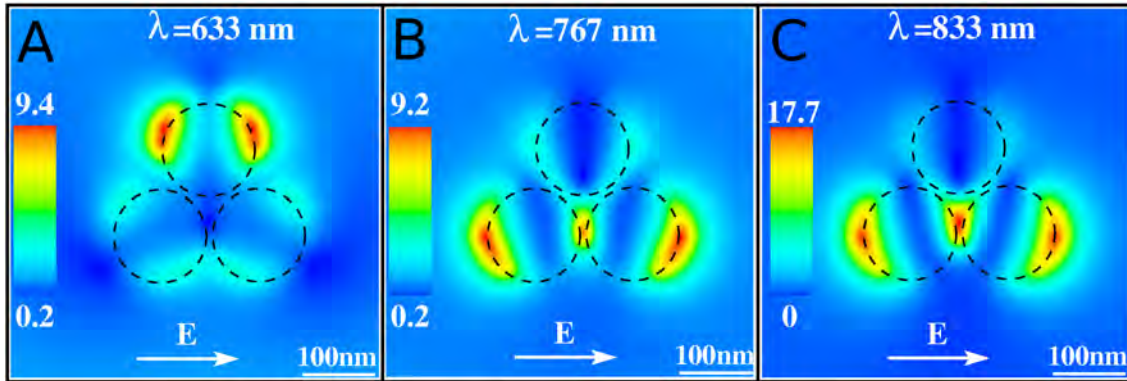


Figure I.6 – Cartes d'intensité normalisées du champ proche optique pour un trimère de disques isolé. Les cartes ont été réalisées à 25 nm au-dessus de la structure pour les longueurs d'onde (a) $\lambda = 633\text{nm}$, (b) $\lambda = 767\text{nm}$ et (c) $\lambda = 833\text{nm}$ associées aux résonances plasmon de surface visibles en champ lointain. Le diamètre de chaque disque est de 127 nm et l'espacement entre disques est fixé à 10 nm. La flèche indique la polarisation du champ électrique et le vecteur d'onde est orthogonal à la surface de quartz.

la distance de séparation des disques.

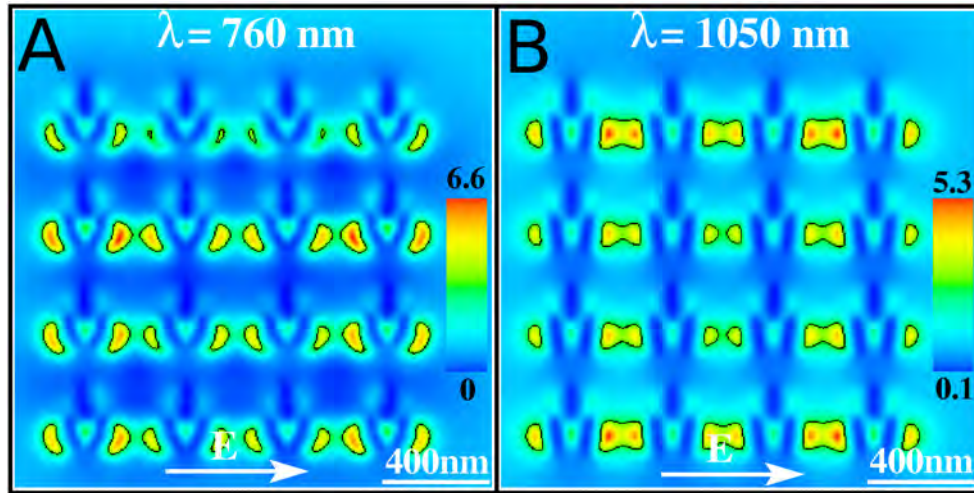


Figure I.7 – Cartes d'intensité normalisées du champ proche optique pour un réseau de 16 trimères de disques. Les cartes ont été réalisées à 25 nm au-dessus de la structure pour les longueurs d'onde (a) $\lambda = 760\text{nm}$ et (b) $\lambda = 1050\text{nm}$ associées aux résonances plasmon de surface du réseau. Le diamètre de chaque disque est de 127 nm, l'espacement entre disques au sein de chaque trimère est fixé à 10 nm, et la distance inter-trimère est de 400 nm. La flèche indique la polarisation du champ électrique et le vecteur d'onde est orthogonal au plan de la figure.

La figure (I.7) présente des cartes de champ proche optique réalisées au-dessus d'un réseau de 16 trimères de disques espacés de 400 nm. Celles-ci démontrent que la résonance située dans le rouge ($\lambda = 760\text{nm}$) provient d'un couplage intra-trimère (énergie localisée sur chaque trimère sur la figure (I.7a)) alors que la résonance infra-rouge ($\lambda = 1050\text{nm}$) correspond à un couplage inter-trimère (énergie située entre les trimères sur la figure (I.7b)). Ces cartes

I.2 Réponse optique de nano-objets métalliques en interaction

permettent de révéler la localisation de l'énergie électromagnétique au voisinage des nano-structures plasmoniques. Cette faculté de confiner l'énergie en champ proche est cruciale pour détecter ou exciter de faibles quantités de particules (virus, bactéries, molécules fluorescentes,...) positionnées sur ces points chauds [22].

2.1.3 c) Trimères d'anneaux

Cette étude des propriétés optiques de trimères de disques a été ensuite étendue aux anneaux. Les trimères d'anneaux obtenus sont présentés sur l'images MEB de la figure (I.8a). Les trimères sont constitués de deux anneaux de même taille espacés de 15 nm et d'un anneau de taille différente touchant les deux autres. L'image AFM ((I.8b)) permet de constater

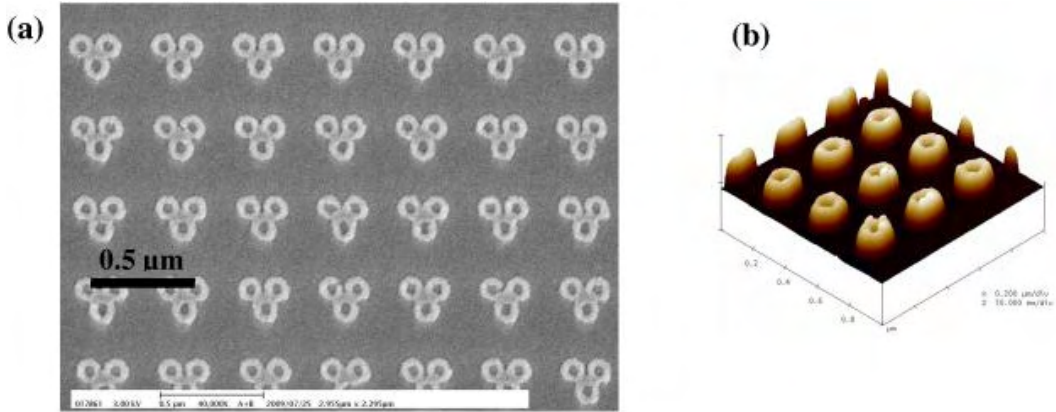


Figure I.8 – (a) Image de MEB de trimères d'anneaux d'or espacés de 400 nm fabriqués par lithographie électronique. La largeur des anneaux est de 33 nm et leur hauteur est de 24 nm. Le diamètre des anneaux est de 110 nm pour les deux en haut du trimère espacés de 15 nm et de 120 nm pour celui du bas collé aux deux autres. (b) Image AFM d'anneaux isolés de 120 nm de diamètre montrant la forme réelle des objets.

que les anneaux ont des côtés non verticaux et que le haut des anneaux est arrondi. Cet effet de forme modifie fortement la position de la résonance plasmon de surface à cause de la plus forte interaction entre les bords des anneaux [67]. Pour les simulations, la forme des anneaux isolés mesurée en AFM a été utilisée car la distance inter-anneaux au sein d'un trimère est trop faible pour qu'ils puissent être cartographiés par AFM. Le spectre de transmission présenté sur la figure (I.9) a été mesuré pour une distance inter-trimères de 400 nm. La ressemblance entre ces spectres et ceux obtenu pour les trimères de disques permet de supposer que la bande située dans le rouge est associée à l'interaction intra-trimères alors que la bande infra-rouge provient de l'interaction inter-trimères. Néanmoins, d'un point de vue théorique, les résultats montraient qu'un seul trimère dans cette configuration donnait les deux bandes situées dans l'infra-rouge mais que celles-ci n'étaient pas exactement identiques à celle mesurée

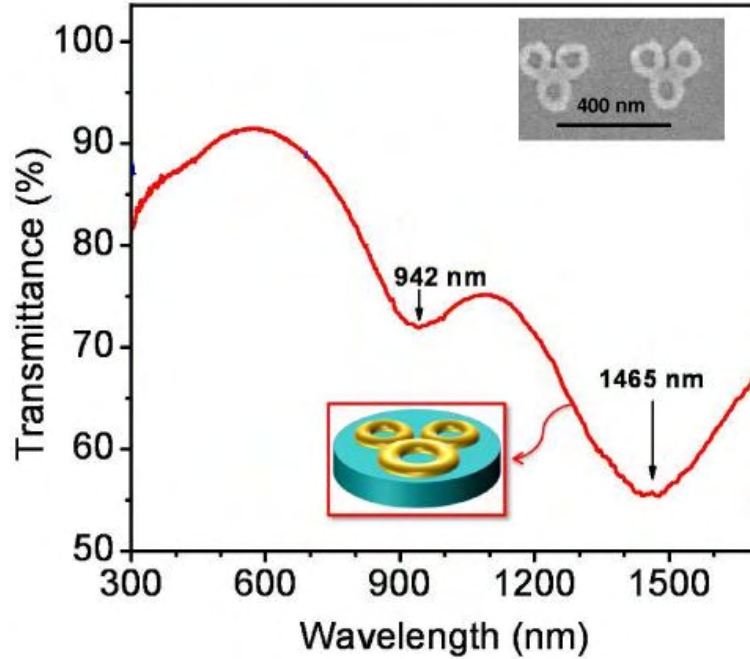


Figure I.9 – Spectre de transmission mesuré sur des trimères d'anneaux espacés de 400 nm. Chaque trimère est composé de deux anneaux de 110 nm espacés de 15 nm et d'un anneau de 120 nm collé au deux autres comme cela est représenté par une image MEB en insert.

expérimentalement. Cette attribution de la résonance infra-rouge à un couplage intra-trimère a été confirmée expérimentalement par la présence d'une résonance infra-rouge sur un échantillon où la distance inter-trimère était de $1\ \mu\text{m}$ (i.e. en l'absence de couplage inter-trimères). En explorant un système similaire composé de deux nano-sphères en interaction, J. Aizpurua a mis en évidence, de façon théorique, l'apparition de nouvelles résonances situées dans l'infra-rouge lorsque la distance entre les particules était extrêmement faible [68]. Bien que cet effet soit intéressant, il n'a pas été utilisé jusqu'à présent à cause de la précision requise pour atteindre ce type de configuration. Dans le cas présent, deux anneaux sont espacés de 15 nm mais le troisième est supposé toucher les deux autres. En pratique, cela signifie que trois configurations sont présentes sur l'échantillon de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$: anneau espacé de quelques nanomètres, anneau touchant les deux autres et anneau pénétrant les deux autres. Ainsi, pour reproduire les résultats expérimentaux, une moyenne de ces trois configurations a été choisie. La figure (I.10) représente chaque cas et la moyenne de ces trois spectres est représentée en rouge. La comparaison de ces différentes configurations met en évidence qu'une faible modification (de l'ordre du nanomètre) de la position de l'anneau touchant les deux autres se traduit par un changement très important dans le spectre d'extinction. Ce comportement est attribué à l'existence d'un couplage très fort entre les anneaux analogue à celui prédit théoriquement par J.

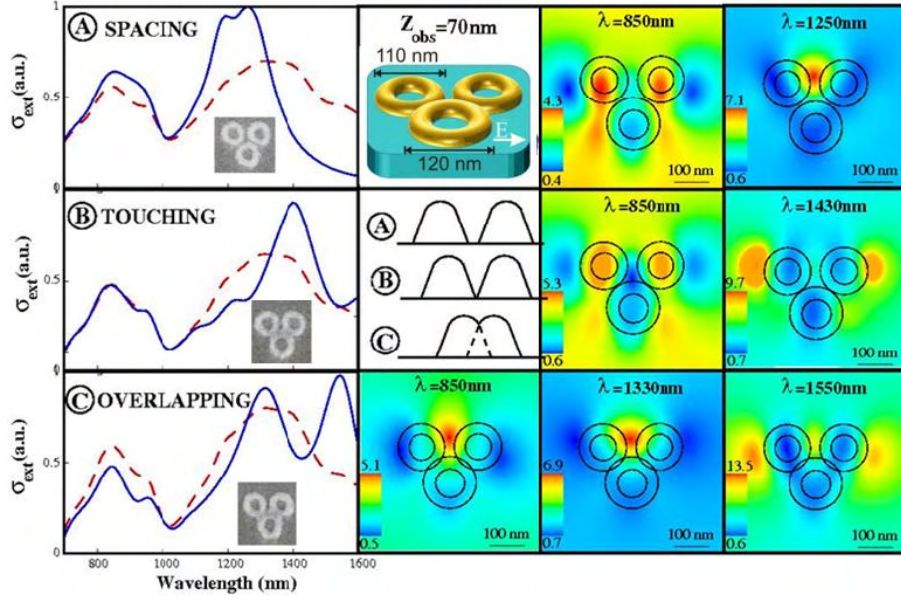


Figure I.10 – Spectres d'extinction et cartes de champ proche simulés sur les trimères d'anneaux pour les configurations (a) anneau espacé de 5 nm, (b) anneau touchant les deux autres, (c) anneau pénétrant les deux autres sur 10 nm. Les spectres d'extinction correspondent à une moyenne sur toutes les orientations.

Aizpurua pour deux nanosphères.

2.1.4 d) Conclusion :

Les deux types de structures étudiées présentent des réponses optiques similaires (une résonance située dans le rouge et une autre dans l'infra-rouge) mais celles-ci ont une origine physique très différente. Dans le cas des trimères de disques, la bande située dans le rouge est attribuée à un couplage intra-trimère alors que celle située dans l'infra-rouge provient d'une interaction à grande distance entre trimères. Pour les trimères d'anneaux, la bande située dans le rouge et celle située dans l'infra-rouge sont toutes deux dues au couplage électromagnétique au sein du trimère. Cette configuration permet ainsi d'obtenir des bandes infra-rouges avec des structures de très faibles dimensions. Le contrôle de la disposition spatiale d'objets simples permet donc de créer de nouvelles propriétés ou de modifier les propriétés de systèmes isolés. Pour aller plus loin dans l'interprétation physique des RPS, nous avons étudié la distribution des charges qui sont à l'origine des RPS.

3 Distribution des charges au sein de nanostructures plasmoniques : identification des résonances

3.1 Contexte :

Pour identifier l'ordre multipolaire d'une résonance plasmon de surface, nous avons calculé la distribution tridimensionnelle de charges induite dans des nanostructures métalliques de forme arbitraire [69]. Des calculs de densité surfacique de charge ont déjà été réalisés sur ce type de système [70, 71]. Notre modèle permet d'aller au delà de ces premières études en analysant la densité volumique de charge par un développement multipolaire afin d'identifier les modes soutenus dans les nanostructures en fonction de l'éclairage (longueur d'onde ou polarisation notamment). Selon le mode excité dans la nano-particule, les résonances observées en champ lointain sont très différentes [72, 73]. Par exemple, les modes dipolaires se propagent très bien et apparaissent généralement comme les résonances de plus fortes amplitudes alors que les modes quadrupolaires sont à peine visibles en champ lointain [74, 75]⁵. Jusqu'à présent, la majorité des études se sont intéressées au mode dipolaire car il s'agit du mode le plus facilement observable. Récemment, les modes multipolaires d'ordres plus élevés, appelés parfois modes noirs, ont été étudiés afin de concevoir des dispositifs ayant peu de pertes radiatives [76]. Ces modes noirs ont récemment été observés par la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons [77, 78]. Afin d'exciter ces modes multipolaires, les effets de retard dans la nanostructure doivent être importants⁶. L'utilisation d'un champ inhomogène présentant un fort gradient sur la structure comme une source dipolaire positionnée à proximité (dipôle de transition d'un système moléculaire ayant une raie d'émission sur la résonance multipolaire de la nanostructure plasmonique par exemple) permet d'exciter efficacement ces modes multipolaires [79]. De tels modes ont également été excités efficacement en brisant la symétrie de certaines nanostructures afin d'obtenir des résonances de type Fano [80, 81]. Dans ce contexte, celles-ci ne proviennent pas du couplage entre un état discret et un continuum mais elles sont dues au couplage entre modes plasmon de structures voisines [82, 83]. Dans cette section, une extension du formalisme de la première partie est développée pour calculer la distribution 3D de charge induite dans une nanostructure de forme arbitraire ainsi que les modes multipolaires qui lui sont associés.

5. Cette différence peut se comprendre simplement en assimilant un mode quadrupolaire par deux dipôles de sens opposés où les champs de chaque dipôle s'annulent à grande distance.

6. Le mode dipolaire correspond à l'approximation quasi-statique où ces effets de retard sont négligeables.

3.2 Densité de charge tridimensionnelle induite dans une nanostructure métallique :

3.2.1 a) Distribution tridimensionnelle des charges :

Expression analytique

Afin de calculer la distribution de charge induite par les mouvements électroniques dans une nanostructure de forme arbitraire excitée par un champ électromagnétique incident, nous partons de l'équation de Lippmann-Schwinger (équation (I.18)). Celle-ci donne accès à la distribution du champ électrique en tout point de la nanostructure. L'équation de Lippmann-Schwinger suppose une réponse linéaire et locale de la matière qui permet de relier simplement la polarisation de la matière au champ électrique auto-cohérent en un même point :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) = \chi(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{I.30})$$

Grâce à cette approximation⁷, il est possible de déterminer la densité volumique de charge $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ induite dans la matière au point \mathbf{r} par le déplacement des électrons

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{I.31})$$

ainsi que le vecteur densité de courant en ce même point

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{I.32})$$

Détermination numérique :

Le calcul des vecteurs densités de courant est direct et relativement simple dès lors que le champ électrique est connu en tout point de la structure (équations (I.32) et (I.30)). Par contre, la détermination de la densité de charge requiert de calculer le gradient de la polarisation. D'un point de vue numérique, la structure est divisée en N cellules et le calcul numérique peut être réalisé avec deux méthodes.

- Méthode de la divergence :

⁷. réponse linéaire et locale de la matière.

Chapitre I. Propriétés optiques de nanostructures de métaux nobles : plasmons localisés de surface

La méthode de la divergence consiste simplement à discrétiser la dérivée vectorielle en variations finies. Si l'on suppose que les cellules sont distribuées sur un réseau cubique simple de côté a , alors la densité de charge dans la cellule (i, j, k) située au point $\mathbf{r}_{i,j,k}$ s'exprime selon :

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}, \omega) &\approx -\left[\frac{\Delta}{\Delta x}P_x(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\Delta}{\Delta y}P_y(\mathbf{r}, \omega) + \frac{\Delta}{\Delta z}P_z(\mathbf{r}, \omega)\right] \\ \rho(\mathbf{r}_{i,j,k}, \omega) &\approx -\left[\frac{P_x(\mathbf{r}_{i+1,j,k}, \omega) - P_x(\mathbf{r}_{i-1,j,k}, \omega)}{2a} \right. \\ &\quad + \frac{P_y(\mathbf{r}_{i,j+1,k}, \omega) - P_y(\mathbf{r}_{i,j-1,k}, \omega)}{2a} \\ &\quad \left. + \frac{P_z(\mathbf{r}_{i,j,k+1}, \omega) - P_z(\mathbf{r}_{i,j,k-1}, \omega)}{2a}\right]\end{aligned}\quad (\text{I.33})$$

La condition de continuité aux interfaces est assurée en choisissant $P_\alpha(\mathbf{r}_{i,j,k}, \omega) = 0$ si le point $\mathbf{r}_{i,j,k}$ n'appartient pas à la nanostructure.

- Méthode du flux

La méthode du flux de polarisation transforme le problème différentiel en un problème intégral et sera préférée pour son élégance et sa stabilité numérique. L'application du théorème d'Ostrogradsky à l'équation (I.31) permet de définir la charge $q_V(\mathbf{r}, \omega)$ contenue dans un volume V comme un flux de polarisation à travers une surface fermée S :

$$\begin{aligned}q_V(\mathbf{r}, \omega) &= \int_V \rho(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r} \\ &= - \int_V \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r} \\ &= - \oint_S \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{n} d\mathbf{r}\end{aligned}\quad (\text{I.34})$$

où \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal à la surface fermée S au point \mathbf{r} . En discrétisant la structure, la charge $q_V(\mathbf{r}_{i,j,k}, \omega)$ contenue dans la cellule (i, j, k) s'écrit :

$$\begin{aligned}q_V(\mathbf{r}_{i,j,k}, \omega) &\approx -\{[P_x(\mathbf{r}_{i+1,j,k}, \omega) - P_x(\mathbf{r}_{i-1,j,k}, \omega)]a^2 \\ &\quad + [P_y(\mathbf{r}_{i,j+1,k}, \omega) - P_y(\mathbf{r}_{i,j-1,k}, \omega)]a^2 \\ &\quad + [P_z(\mathbf{r}_{i,j,k+1}, \omega) - P_z(\mathbf{r}_{i,j,k-1}, \omega)]a^2\}\end{aligned}\quad (\text{I.35})$$

I.3 Distribution des charges au sein de nanostructures plasmoniques : identification des résonances

En divisant la charge contenue dans chaque cellule par le volume V de la cellule ($V = a^3$), on obtient la densité volumique de charge en chaque point de la structure.

- Méthode générale :

Dans les précédents exemples, nous avons considéré que la structure était discrétisée sur un maillage cubique simple. Néanmoins, différents maillages (hexagonal compact, cubique face centrée, ...) peuvent être utilisés selon la géométrie de la nanostructure considérée. Dans le cas général, la méthode du flux est appliquée sur une sphère de rayon a centrée au point \mathbf{r}_i et passant par tout les plus proches voisins localisés sur le réseau de discrétisation. La densité de charge et le vecteur polarisation sont donc supposés constants dans chaque sphère. Dans la i^{ieme} cellule, la charge s'écrit :

$$\begin{aligned} q_V(\mathbf{r}_i, \omega) &= \int_{V_i} \rho(\mathbf{r}_i, \omega) d\mathbf{r} \\ &= \frac{4}{3} \pi a^3 \rho(\mathbf{r}_i, \omega) \end{aligned} \quad (I.36)$$

De plus, la norme à la surface de la sphère au point j peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (I.37)$$

Le flux de polarisation à travers la surface S s'exprime alors :

$$\begin{aligned} q_V(\mathbf{r}_i, \omega) &= - \oint_S \mathbf{P}(\mathbf{r}_i, \omega) \cdot \mathbf{n} dr \\ &= -4\pi a^2 \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{P}(\mathbf{r}_i, \omega) \cdot \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (I.38)$$

où N est le nombre de premiers voisins dans le maillage de discrétisation choisie. A partir des équations (I.36) et (I.38), on obtient finalement la densité de charge au point \mathbf{r}_i :

$$\rho(\mathbf{r}_i, \omega) = \frac{3}{Na^2} \sum_{j=1}^N \mathbf{P}(\mathbf{r}_i, \omega) \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \quad (I.39)$$

3.2.2 b) Informations physiques :

Représentation temporelle de la densité de charge :

Par abus de langage, les amplitudes de Fourier des observables sont souvent confondues avec les observables elles mêmes qui sont des nombres réels. Pour un champ incident quelconque, la densité volumique de charge s'exprime sous la forme suivante :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{I.40})$$

Elle se réduit à

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\rho(\mathbf{r}, \omega_0) e^{-i\omega_0 t} + \rho^*(\mathbf{r}, \omega_0) e^{i\omega_0 t}] \quad (\text{I.41})$$

pour une onde plane incidente de pulsation ω_0 . Dans le cas de la densité de charge, il est intéressant de revenir dans l'espace réel afin de représenter l'évolution temporelle des charges. En particulier, il est possible de visualiser la façon dont les charges s'échangent dans la nanostructure en fonction de la distribution considérée (mode dipolaire ou quadrupolaire par exemple). La figure (I.11) présente la densité de charge dans une nanosphère d'or de 100 nm de rayon dont les spectres de champ lointain sont représentés sur la figure (I.2c).

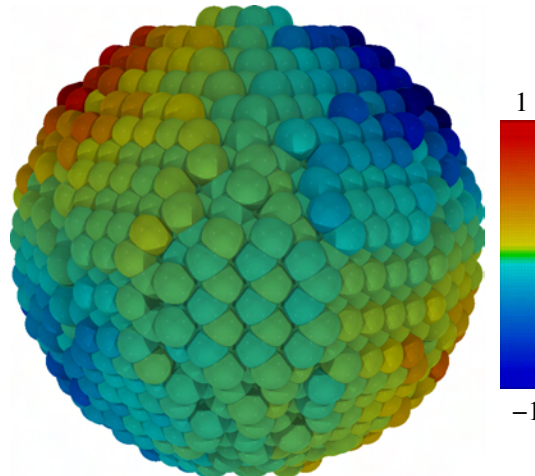


Figure I.11 – Densité volumique de charge d'une nanosphère d'or de 100 nm de rayon éclairée par un champ électromagnétique incident de longueur d'onde $\lambda = 520\text{nm}$. La nanosphère est déposée sur un substrat de verre et le vecteur d'onde est perpendiculaire au substrat.

Développement multipolaire de la distribution de charges :

I.3 Distribution des charges au sein de nanostructures plasmoniques : identification des résonances

La représentation de la densité de charge permet de visualiser les modes soutenus par une nanostructure. Pour aller plus loin dans leur analyse, nous avons effectué un développement multipolaire de la distribution de charge afin de séparer les contributions des différents modes et révéler leur amplitude et leur phase. Le formalisme de ce type d'étude est bien connu en physique moléculaire. En empruntant le formalisme développé par A. D. Buckingham sur les systèmes moléculaires [84], il est possible de décrire la réponse des électrons à une perturbation électromagnétique comme une série de multipôles électriques :

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_n \frac{(-1)^n}{(2n-1)!!} \mathbf{M}^{(n)}(\omega) [n] \nabla^{(n)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \quad (\text{I.42})$$

où $\mathbf{M}^{(n)}$ est le moment multipolaire d'ordre n et $[n]$ désigne une contraction tensorielle d'ordre n . A partir de cette définition, chaque moment multipolaire peut être exprimé en fonction de la densité volumique de charge (après une intégration sur le volume V de la nanostructure). Le monopole électrique $\mathbf{M}^{(0)}(\omega) = \int_V \rho(\mathbf{r}, \omega) d\mathbf{r}$ est identiquement nul à cause de l'électro-neutralité de la structure. Les deux ordres suivant du développement, nommés moments dipolaire et quadrupolaire, s'expriment respectivement sous la forme [54] :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}^{(1)}(\omega_0) &= \int_V \rho(\mathbf{r}, \omega_0) (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d\mathbf{r} \quad \text{et} \\ \mathbf{M}^{(2)}(\omega_0) &= \frac{1}{2} \int_V \rho(\mathbf{r}, \omega_0) [3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2 \mathbf{I}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{I.43})$$

Ces grandeurs étant des amplitudes de Fourier (i.e. des nombres complexes), il est utile de les écrire sous la forme d'un terme oscillant à la fréquence du champ électromagnétique incident ω_0

$$\mathbf{M}^{(l)}(t) = \mathcal{M}^{(l)} \cos(\omega_0 t + \Phi^{(l)}(\omega_0)) \quad (\text{I.44})$$

afin de pouvoir les représenter simplement.

$\mathcal{M}^{(l)}$ est la norme du moment multipolaire et $\Phi^{(l)}$ est sa phase :

$$\begin{aligned}\mathcal{M}^{(l)}(\omega_0) &= \sqrt{\text{Re}^2[\mathbf{M}^{(l)}(\omega_0)] + \text{Im}^2[\mathbf{M}^{(l)}(\omega_0)]} \quad \text{et} \\ \Phi^{(l)}(\omega_0) &= \text{Arg}[\mathbf{M}^{(l)}(\omega_0)]\end{aligned}\tag{I.45}$$

La représentation de l'amplitude et de la phase des différents modes permet de visualiser les contributions présentes dans les RPS. Cela permet en particulier de quantifier l'excitation des modes multipolaires d'ordres élevés qui ne se propagent pas en champ lointain.

Grâce à l'équation de Lippmann-Schwinger, l'intensité du champ électrique peut être calculée en tout point de l'espace. Afin de séparer les contributions dues à chaque mode multipolaire, il est possible de calculer les diagrammes de rayonnement de chaque mode. Par exemple, en zone d'onde, les puissances rayonnées P par un dipôle \mathbf{p} et un quadrupôle \mathbf{Q} s'expriment sous la forme suivante [54] :

$$\begin{aligned}P &= \frac{c^2}{12\pi} k^4 |\mathbf{p}|^2 \\ P &= \frac{c^2}{1440\pi} k^6 \sum_{\alpha,\beta} |Q_{\alpha,\beta}|^2 \sin^2(\theta).\end{aligned}\tag{I.46}$$

En analysant les diagrammes de rayonnement, il apparaît que le terme dipolaire propage davantage d'énergie en champ lointain que le mode quadrupolaire. De façon générale, les résonances associées aux modes multipolaires auront toujours des amplitudes plus faibles en champ lointain que celles associées à des modes dipolaires. Cette difficulté à observer les modes multipolaires en champ lointain explique à la fois le peu d'études qui leur ont été consacrées dans le passé ainsi que leur attrait aujourd'hui pour concevoir des dispositifs efficaces en champ proche (exaltation et gradient de champ important au voisinage des objets) et ayant moins de pertes radiatives⁸.

3.3 Identification de la nature des résonances :

Nous allons maintenant illustrer ce formalisme sur quelques exemples.

I.3 Distribution des charges au sein de nanostructures plasmoniques : identification des résonances

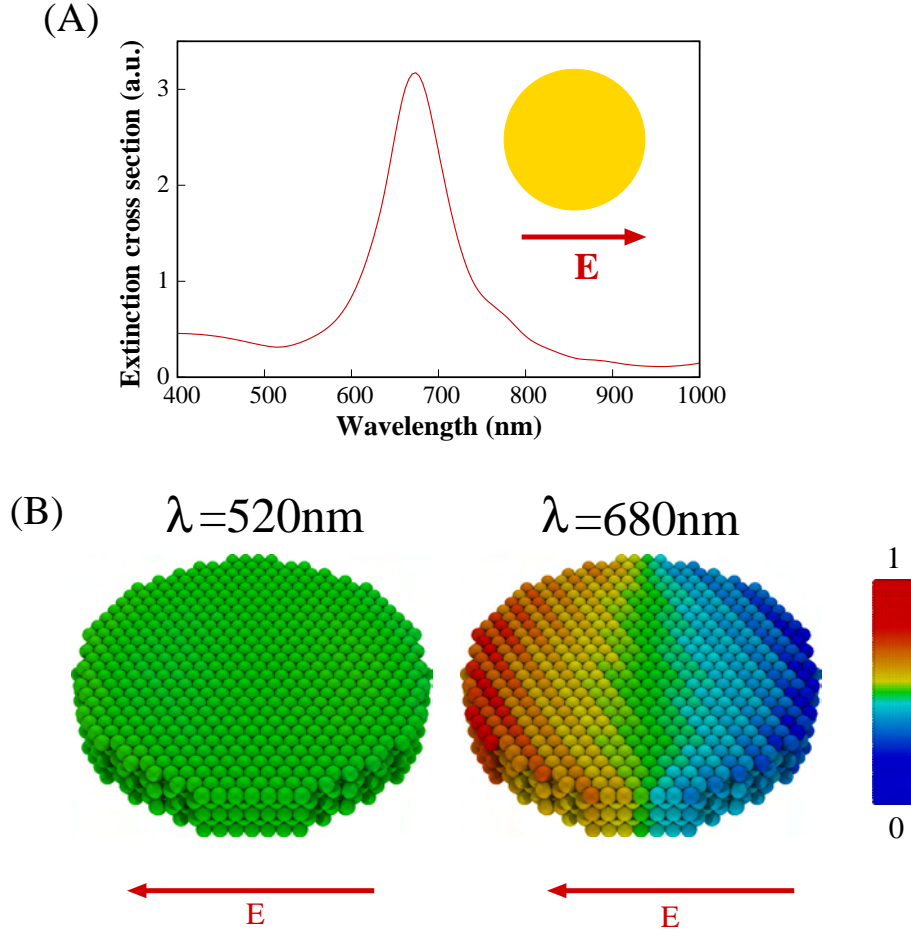


Figure I.12 – (a) Spectre d’extinction pour un nano-disque d’or de 120 nm de diamètre et 20 nm de hauteur déposé sur une surface de verre. Le champ électrique est polarisé selon le diamètre. (b) Distribution tridimensionnelle de la densité de charge représentée à $\lambda=520$ nm et $\lambda=680$ nm.

3.3.1 a) Nano-disque : mise en évidence de la résonance plasmon de surface

La figure (I.12) présente le spectre d’extinction d’un nano-disque d’or pour un champ électrique se propageant perpendiculairement au substrat de verre ($\epsilon_{env}=2.25$) et polarisé selon le diamètre du disque. La comparaison de la distribution tridimensionnelle des charges à la résonance ($\lambda=680$ nm) et à une autre longueur d’onde ($\lambda=520$ nm) avec une même échelle de couleur permet de visualiser le déplacement important d’électrons associé à la RPS (excès d’électrons en bleu et déficit en rouge). Cette oscillation collective du gaz d’électrons à la fréquence de résonance plasmon se produit suivant la direction du champ incident.

8. Les effets de retards dans les nanostructures vont aussi se traduire par des différences importantes sur les propriétés du champ électromagnétique entre le champ proche et le champ lointain [85] dues aux différentes propagations des modes excités.

3.3.2 b) Nano-cylindre : résonance transverse et longitudinale

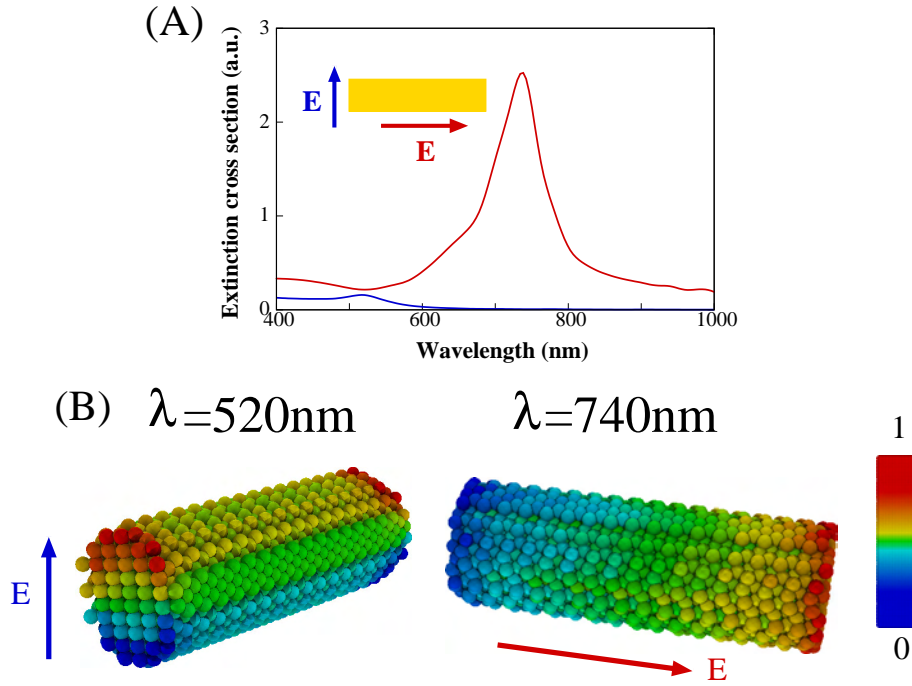


Figure I.13 – (a) Spectre d’extinction pour un nano-cylindre d’or de 120 nm de longueur et 20 nm de rayon déposé sur une surface de verre. Le champ électrique est polarisé selon le diamètre en bleu et la hauteur en rouge. (b) Distribution tridimensionnelle de la densité de charge représentée pour la RPST ($\lambda=520 \text{ nm}$) et la RPSL ($\lambda=740 \text{ nm}$).

Après avoir étudié l’influence de l’énergie d’excitation, nous avons choisi un objet allongé afin d’observer l’influence de la polarisation. Comme dans le cas des nano-colonnes d’argent (cf annexe A), le nano-cylindre d’or présente deux RPS à des énergies différentes selon la polarisation du champ électrique incident. Pour un champ électrique polarisé selon le petit axe du nano-cylindre, la résonance plasmon de surface transverse (RPST) apparaît à $\lambda=520 \text{ nm}$ (courbe bleue sur la figure (I.13)). La densité de charge associée à cette résonance montre que le gaz d’électrons oscille selon le petit axe des nano-colonnes. Lorsque le champ électrique incident est polarisé selon le grand axe du cylindre, le gaz d’électron oscille collectivement à la longueur d’onde $\lambda=740 \text{ nm}$ (courbe rouge sur la figure (I.13)) selon le grand axe de l’objet. Les différentes oscillations du gaz d’électrons en fonction de la polarisation explique la levée de dégénérescence des modes plasmon de surface (effet géométrique).

I.3 Distribution des charges au sein de nanostructures plasmoniques : identification des résonances

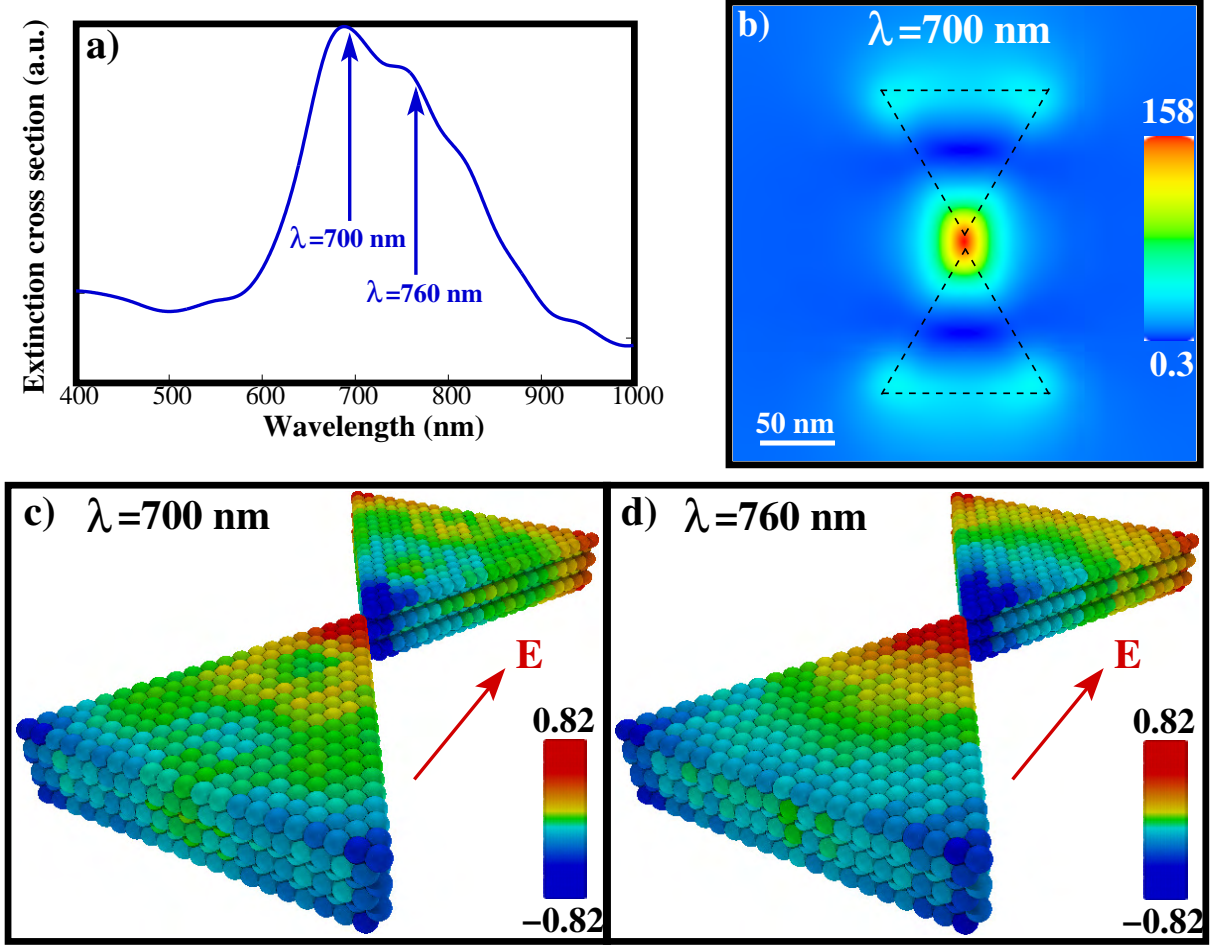


Figure I.14 – (a) Spectre d'extinction associé à deux nano-prismes équilatéraux d'or de 100 nm de côté et 20 nm de hauteur déposés sur une surface de verre. Le champ électrique est polarisé selon l'axe inter-objet. (b) Carte de champ proche de l'intensité normalisée à 15 nm au-dessus des structures. (c) et (d) Distribution tridimensionnelle de la densité de charge représentée à $\lambda = 700 \text{ nm}$ et $\lambda = 760 \text{ nm}$.

3.3.3 c) Nano-antenne : couplage électromagnétique entre deux nano-prismes :

Nous avons vu précédemment que le couplage électromagnétique entre deux objets proches est très intéressant puisqu'il permet de modifier la position des RPS et exalter et confiner l'énergie électromagnétique sur des zones sub-longueurs d'onde. La figure (I.14) présente une des configurations les plus efficaces pour cela : une nano-antenne constituée de deux prismes (figure (I.14b)). La représentation de la densité de charge 3D dans cette nanostructure permet de visualiser le phénomène de couplage. En effet, les figures (I.14c) et (I.14d) montrent que les propriétés de cette nanostructure proviennent de l'interaction entre les charges des deux pointes qui se font face. On constate aussi que l'épaulement présent sur le spectre d'extinction (figure I.14) correspond également à un mode dipolaire comme cela est attendu puisque l'énergie

d'excitation de ce mode est plus faible que le mode dipolaire principal.

3.3.4 d) Nano-prisme : modes multipolaires

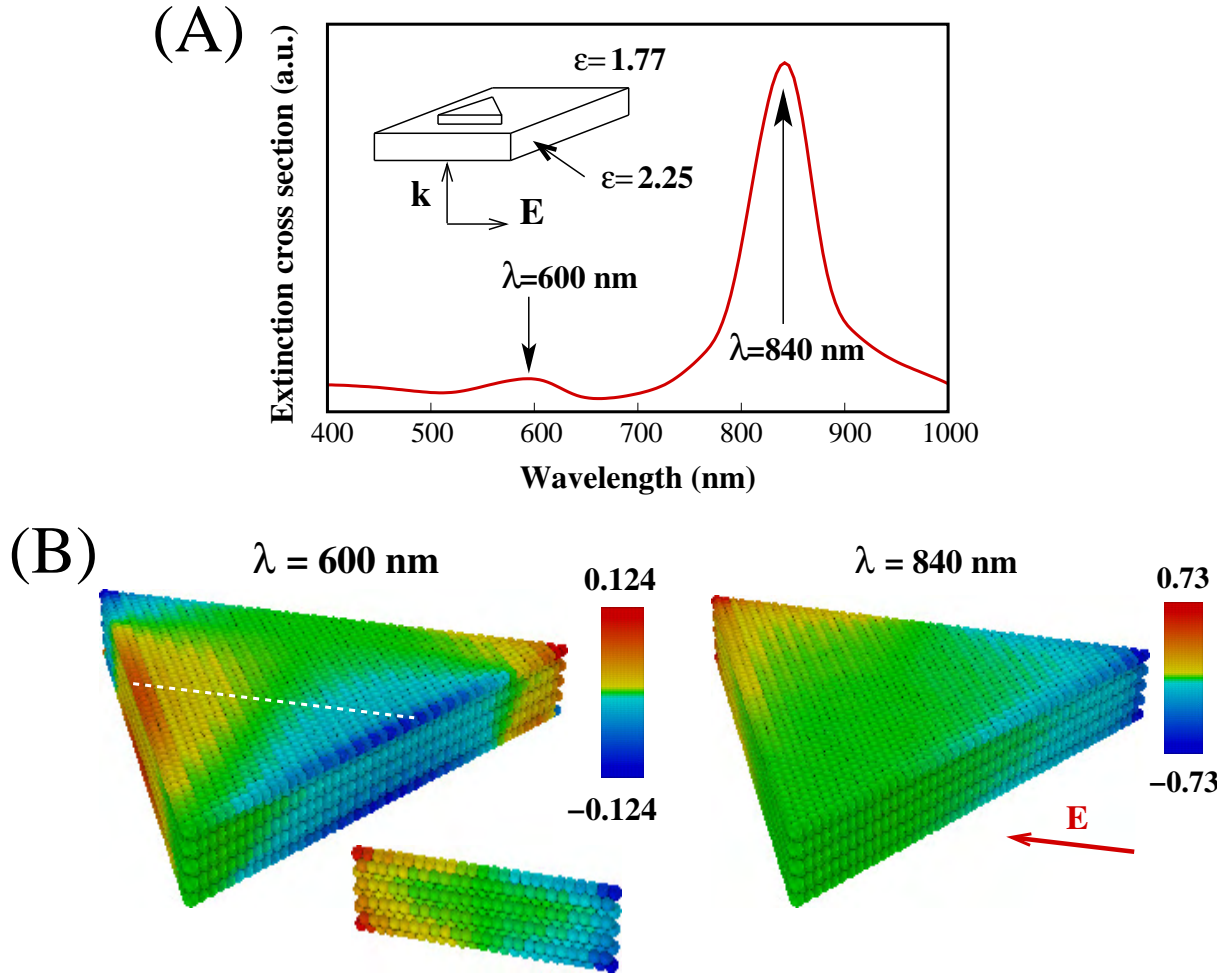


Figure I.15 – (a) Spectre d'extinction d'un nano-prisme équilatéral d'or de 110 nm de côté et 15 nm de hauteur entouré d'eau ($n=1.33$) et déposé sur une surface de verre. Le champ électrique est polarisé selon une arête du triangle. (b) Distribution tridimensionnelle de la densité de charge représentée à $\lambda=600$ nm et $\lambda=840$ nm.

La figure (I.15) présente le spectre d'extinction d'un nano-prisme d'or entouré d'eau déposé sur un substrat de verre. La distribution 3D de la charge associée à chacune des résonance est très différente. La RPS située à faible énergie ($\lambda=840$ nm) correspond à un mode dipolaire comme ceux présentés dans les exemples précédents alors que la RPS située à plus haute énergie ($\lambda=600$ nm) est probablement due à un mode quadrupolaire. Afin de confirmer cela, nous avons calculé les amplitudes et les phases des moments dipolaire et quadrupolaire (figure

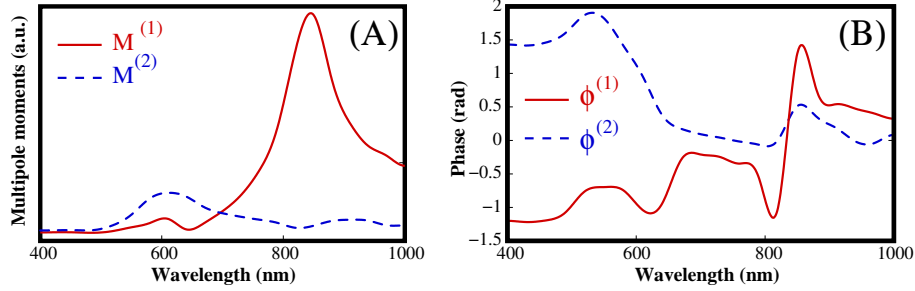


Figure I.16 – Spectres de (a) l'amplitude et de (b) la phase des moments dipolaire (trait plein rouge) et quadrupolaire (pointillés bleu) induits dans le nano-prisme de la figure (I.15).

(I.16)). Le moment dipolaire présente une résonance très forte au voisinage de 840 nm et une faible contribution autour de 600 nm. Les courbes en bleu représentent le moment quadrupolaire induit dans la nanostructure⁹. L'amplitude du moment quadrupolaire présente un maximum à $\lambda = 600$ nm. Cela permet de confirmer la nature quadrupolaire de cette résonance et de quantifier le couplage entre ce mode de la nanostructure et l'excitation optique.

3.4 Perspectives :

Le calcul de la distribution de charge induite sur des nanostructures plasmoniques permet donc de mettre en évidence la nature multipolaire des résonances plasmon de surface. Dans la suite de ce travail, nous souhaitons utiliser ce formalisme pour concevoir des nanostructures présentant une fenêtre de transparence électromagnétique [82]. Par ailleurs, G. Baffou a utilisé cette méthode pour montrer le lien entre la densité de charges (zones de forte concentration de charge ou régions de fort courant) et les sources de chaleur dans les structures plasmoniques [26].

4 Conclusion du chapitre :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réponse optique de nanostructures métalliques. Pour la décrire, la résolution des équations de Maxwell par la méthode de la fonction de Green a été présentée. Celle-ci nous a permis de calculer à la fois les propriétés optiques de champ proche et de champ lointain. En champ lointain, les nanostructures de métaux nobles étudiées présentent des résonances optiques sur les spectres d'absorption et de diffusion. Pour

9. En principe, celui ci est un tenseur symétrique d'ordre deux défini avec neuf composantes et une trace nulle. Grâce à la symétrie de notre triangle et de l'excitation, la composante XY est suffisante pour décrire l'ensemble des propriétés du quadrupôle et seule celle là est représentée sur la figure (I.16).

Chapitre I. Propriétés optiques de nanostructures de métaux nobles : plasmons localisés de surface

révéler la nature de ces résonances plasmon de surface, la distribution tridimensionnelle de la charge induite a été calculée. L'analyse des modes multipolaires excités dans les nanostructures permettra d'optimiser les géométries qui minimisent les pertes radiatives. En champ proche, la présence de modes évanescents conduit à une localisation et à une exaltation du champ électrique. Le couplage électromagnétique entre objets modifie la distribution du champ à leur voisinage et se traduit par un décalage ou l'apparition de nouvelles résonances. Dans le chapitre 2, nous montrerons comment le champ proche optique permet de modifier et même de contrôler la statistique de photons émis par un système quantique (fluorophore, boîte quantique, lacune NV du diamant) placé au voisinage d'une nanostructure métallique.

Chapitre II

Statistique d'émission d'un système quantique en géométrie confinée

Depuis le milieu des années 1960, les modifications des propriétés physiques induites par la présence d'une surface ont été étudiées dans différents domaines. Par exemple, la présence d'une surface limitant la taille d'un objet ajoute de nouveaux états électroniques, appelés états électroniques de surface, situés à plus basse énergie et pouvant être mesurés en microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope). Ce phénomène a notamment été illustré sur un corral d'ions fer adsorbés sur une surface de cuivre [86, 87]. En optique, les modes évanescent existant au voisinage des surfaces modifient beaucoup de quantités comme la force de van der Waals par exemple [88, 89] et sont à l'origine des différentes spectroscopies exaltées de surface. Dans le domaine de la spectroscopie moléculaire, les études à proximité de surfaces ont permis de mettre en évidence une modification de la durée de vie des systèmes moléculaires en fonction de la distance molécule-surface [7, 8]. Ce phénomène est illustré sur la figure (II.1) dans le cas de l'ion Europium Eu^{3+} où deux comportements apparaissent : la durée de vie de l'atome diminue fortement à très faible distance de la surface puis oscille avec une période correspondant à la demi-longueur d'onde d'émission. De façon similaire, la diffusion inélastique de la lumière par des molécules a été étudiée et une forte augmentation du signal Raman a été observée lorsque des molécules étaient déposées sur des surfaces métalliques. Cette diffusion Raman exaltée de surface est généralement attribuée à l'existence de champs électromagnétiques intenses confinés au voisinage des aspérités de la surface [9].

Pour aller plus loin, des expériences ont étudié la modification de la durée de vie de systèmes émetteurs lorsque ces derniers étaient positionnés sur des surfaces structurées. Ces travaux ont alors démontré la possibilité de contrôler la durée de vie de systèmes fluorescents. En effet, celle-ci peut être diminuée ou augmentée lorsque le système émetteur est situé dans une cavité photonique ou positionné à proximité de nanostructures diélectriques ou métalliques.

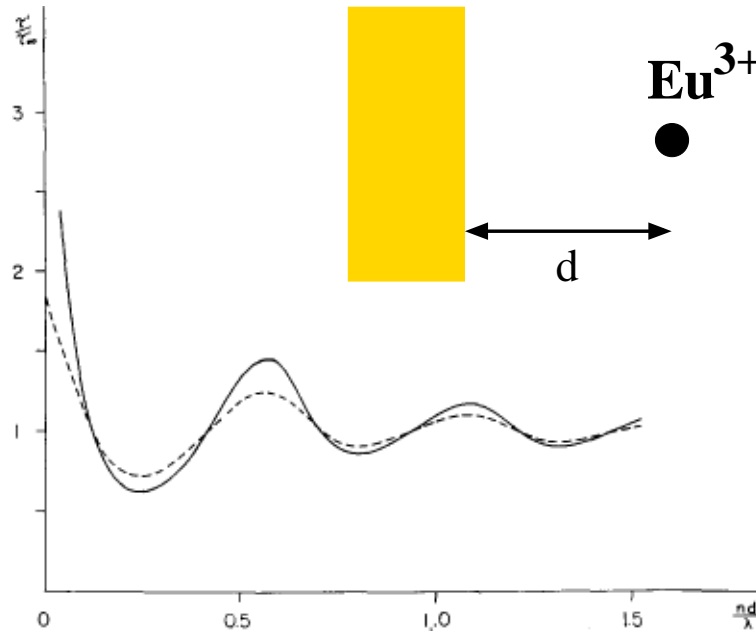


Figure II.1 – Variation de la durée de vie de l' Eu^{3+} en fonction de la distance atome-surface d'argent (d'après K. H. Drexhage [7]).

Les structures plasmoniques d'or ou d'argent ont alors été utilisées dans le domaine de la spectroscopie moléculaire exaltée pour modifier la distribution spectrale des modes de surface dans le domaine visible du spectre électromagnétique (contribution des modes plasmon de surface) car elles permettent de confiner et d'exalter le champ électromagnétique à leur voisinage (voir chapitre 1). Au début des années 2000, des expériences pour mesurer les modifications de fluorescence de molécules uniques ont été développées [10, 11, 90–94]. Elles ont notamment permis de déterminer le facteur d'exaltation, aussi appelé facteur de Purcell, d'une molécule isolée positionnée dans un environnement nanostructuré.

Plus récemment, une nouvelle étape a été franchie dans le contrôle de l'émission d'un système fluorescent. En effet, de nouvelles expériences ont permis de mesurer la statistique d'émission de photons d'une molécule ou d'un centre coloré couplés avec des nanostructures métalliques [12, 13, 95–98], offrant la possibilité de modifier les caractéristiques quantiques de l'émission d'un fluorophore par le contrôle de son environnement (figure (II.2)). Pour réaliser ce type de mesure, l'émission du système actif doit être stable du point de vue photophysique. En pratique, il est souvent encapsulé dans une matrice (lacune fluorescente du diamant par exemple) pour le protéger de l'environnement et bloquer sa conformation (limitation du blanchiment). Ces expériences ouvrent de nouvelles perspectives concernant le contrôle quantique de l'émission de lumière par un couplage entre un émetteur et des nanostructures métalliques. Outre leur intérêt fondamental évident, ce type d'étude peut donner lieu à différentes applications notam-

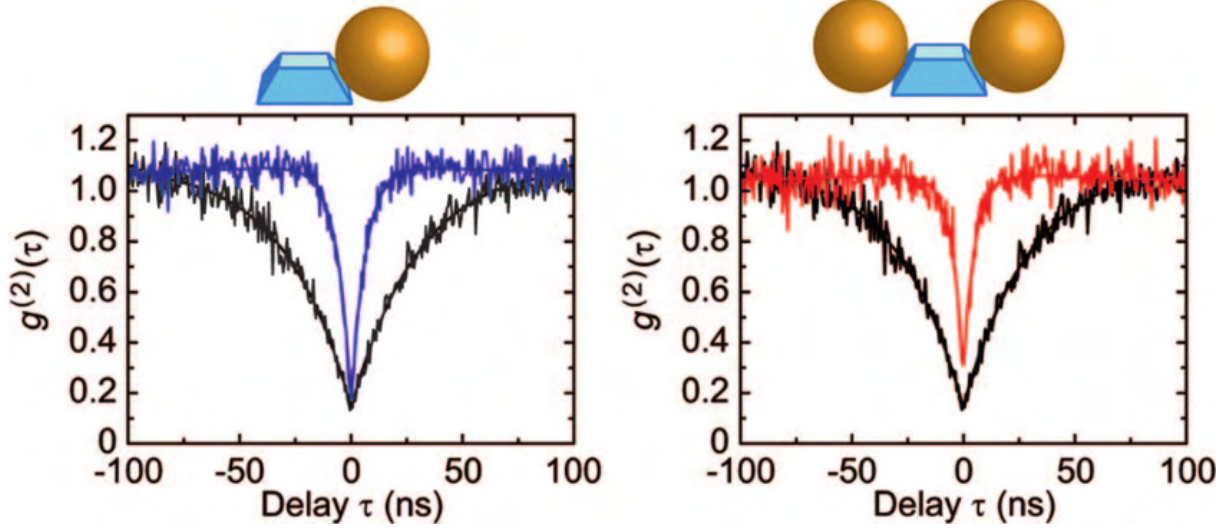


Figure II.2 – Mesure de la fonction d’auto-corrélation de second ordre associée à un centre coloré du diamant isolé (courbe noire), positionné à proximité d’une nano-sphère d’or (courbe bleue) ou entouré de deux nano-sphères d’or (courbe rouge). Ces mesures ont été réalisées par l’équipe de O. Benson en 2009 [13] et montrent la possibilité de modifier la statistique d’émission d’un système fluorescent en contrôlant son environnement.

ment pour le traitement ou le transport quantique de l’information. Par exemple, l’émission de fluorophores a récemment été utilisée pour concevoir des milieux à gain afin de compenser les pertes associées à la propagation de plasmons de surface (systèmes plasmoniques actifs) [14–16].

Pour décrire ce type d’architecture hybride, de nombreux modèles théoriques spécifiques ont déjà été développés [99–110]. Dans ce chapitre, nous présenterons quelques outils théoriques pour décrire ce type de dispositif. A partir de travaux antérieurs développés sur la base des équations de Maxwell-Bloch pour l’étude de phénomènes similaires, nous décrivons les équations fondamentales mises en jeu ainsi que leurs implications sur la durée de vie et l’intensité d’émission [51]. Nous montrerons que ce modèle peut être étendu pour permettre de déterminer la statistique de photons de centres émetteurs couplés à des nanostructures. Ce modèle nous permettra d’interpréter plusieurs expériences récentes (figure (II.2)) où la fonction d’auto-corrélation de second ordre a été mesurée pour différents environnements puis de la calculer pour des systèmes plus complexes. Dans un premier temps, nous présenterons le formalisme semi-classique de l’interaction matière-rayonnement utilisé pour décrire ce type de géométrie où un système fluorescent est positionné à proximité de structures plasmoniques. Ensuite, le lien entre la densité locale d’états photoniques et la durée de vie de l’état excité d’un système quantique sera présenté. Dans une troisième partie, l’intensité et la statistique de photons de centres émetteurs couplés à des nanostructures seront extraites du formalisme.

1 Interactions électromagnétiques entre nanostructures plasmoniques et systèmes émetteurs

Pour décrire l'évolution d'un système quantique dans le champ proche d'une nanostructure, nous utilisons le formalisme des équations de Maxwell-Bloch décrit dans différents ouvrages spécialisés [111, 112] puis adapté au contexte du champ proche optique [101, 104, 105]. Nous procédons en deux étapes (figure (II.3) ^{3 4}).

La première consiste à calculer le champ électrique local issu de l'interaction entre le champ incident et l'environnement du centre émetteur. Pour ce faire, nous utiliserons le formalisme développé dans le premier chapitre pour résoudre les équations de Maxwell. Cette approche classique a déjà été utilisée pour interpréter les comportements de l'intensité de fluorescence et de la durée de vie en géométrie confinée et permet de donner un bon accord avec les mesures expérimentales. De plus, un traitement quantique du champ électromagnétique peut s'avérer très complexe dans le contexte du champ proche optique où la contribution des ondes évanescentes doit être considérée. Dans une première approche, on négligera la modification du champ électromagnétique incident issu de la présence du centre émetteur (champ de rétroaction). Bien entendu, cette hypothèse est généralement vérifiée à température ambiante mais celle-ci peut conduire à des insuffisances dans la description de l'interaction lorsque des résonances avec des raies très fines de la polarisabilité dynamique du système actif sont mises en jeu [113].

La seconde étape vise à décrire le comportement de l'émetteur soumis au champ électrique local. Pour ce faire, le modèle envisageable le plus simple est celui de Drude-Lorentz décrivant l'oscillation d'un électron sous l'effet du champ local. Bien que ce traitement permette de comprendre l'influence du champ proche optique sur l'intensité d'émission d'un fluorophore, son caractère classique l'empêche de décrire correctement la dynamique interne des émetteurs (saturation de fluorescence, transfert d'énergie de Forster inter-molécules ou statistique d'émission notamment). Aussi, une approche semi-classique prenant en compte le caractère quantique du système fluorescent sera adoptée. La figure (II.3) présente quelques configurations intéressantes dans le domaine de la nano-optique.

II.1 Interactions électromagnétiques entre nanostructures plasmoniques et systèmes émetteurs

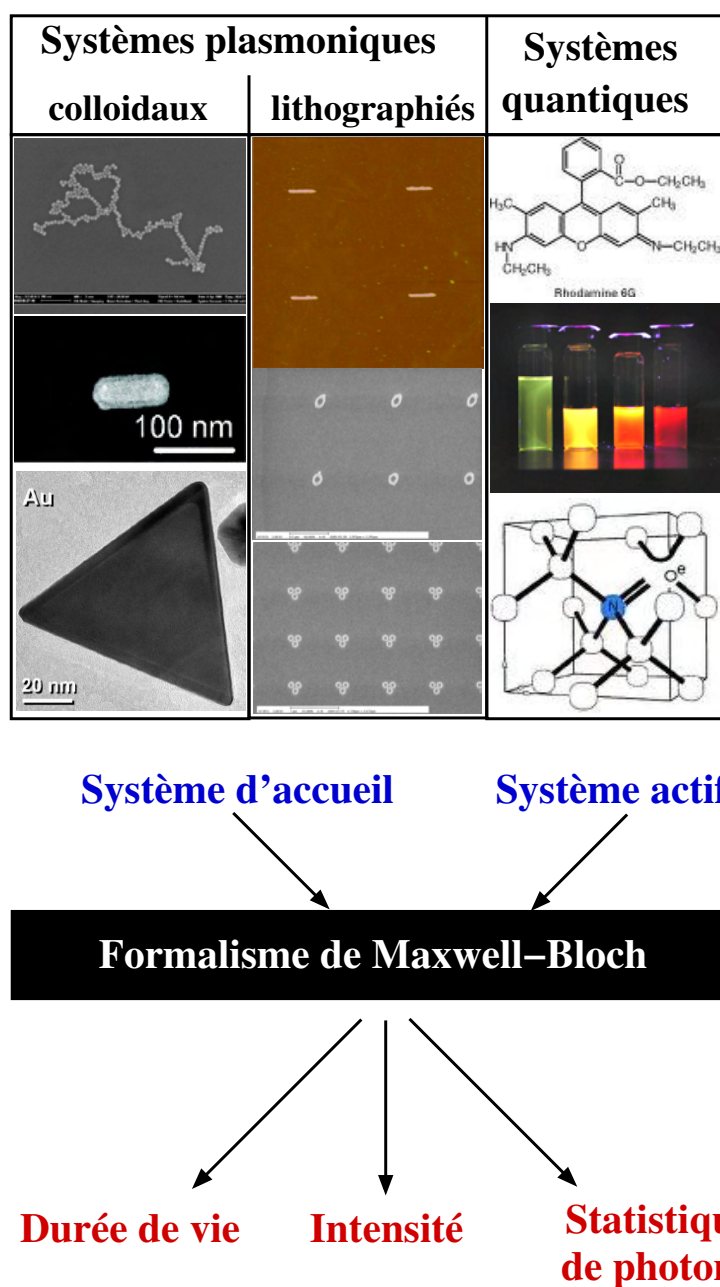


Figure II.3 – Le tableau présente quelques exemples de structures plasmoniques (colloïdales¹ ou lithographiées²) et de systèmes quantiques (Rhodamine 6G, CdSe, et lacune fluorescente du diamant) pouvant être étudiés à partir du formalisme développé dans ce chapitre. Pour déterminer les propriétés d'émission du système quantique, nous commençons par calculer le champ électrique résultant de l'interaction entre les nanostructures plasmoniques et le champ incident. Ensuite, nous calculons la durée de vie des états électroniques à l'origine de la fluorescence du système quantique. Finalement, en combinant ces deux informations, le formalisme de Maxwell-Bloch nous permet de calculer l'intensité de fluorescence et la statistique de photons du centre émetteur considéré.

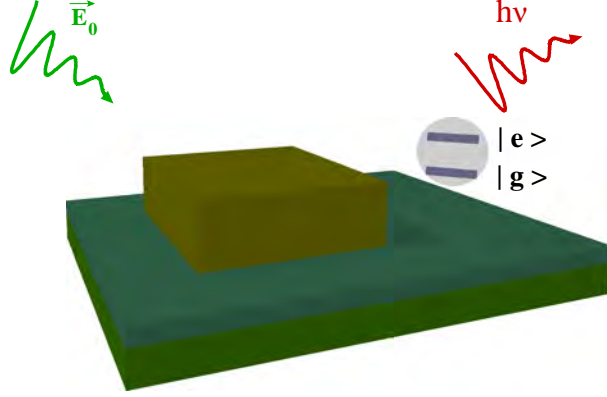


Figure II.4 – Représentation générale du problème. Un nano-objet de forme quelconque positionné à proximité d'un système quantique est éclairé par un champ électromagnétique incident ($\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}_0(\mathbf{r}, t)$). L'émetteur est alors excité par le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ résultant de l'interaction entre la structure et le champ incident. L'objectif est d'étudier la modification des propriétés d'émission du système quantique par son environnement.

1.1 Description du problème

La figure (II.4) schématise la géométrie du problème. Un centre fluorescent positionné à proximité d'une nanostructure est éclairé par une onde lumineuse. Afin de simplifier la description, on choisit pour le champ électrique incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ une onde plane monochromatique de pulsation ω_0 et de vecteur d'onde \mathbf{k}_0 .⁵ Sa transformée de Fourier (TF) s'écrit alors :

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) e^{i\omega t} dt = \frac{\mathbf{E}_0}{2} (e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \delta(\omega - \omega_0) + e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \delta(\omega + \omega_0)) \quad (\text{II.1})$$

Pour le système quantique, seule la partie active d'un point de vue optique est traitée (étude des niveaux impliqués dans l'émission). De plus, nous considérons seulement le cas d'un système à deux niveaux $|g\rangle$ (état fondamental) et $|e\rangle$ (état excité) afin d'obtenir des équations simples⁶. Bien que cette approximation soit réductrice, elle a déjà donné des résultats étonnamment bons par rapport aux mesures expérimentales de durée de vie et d'intensité d'émission et elle nous permettra ici d'interpréter des mesures récentes de la statistique d'émission. Le formalisme

3. Les objets colloïdaux ont été réalisés puis assemblés par l'équipe de E. Dujardin au CEMES (résultats non publiés).

4. Les structures lithographiées ont été fabriquées par lithographie électronique à l'IMRE de Singapour par l'équipe de S. Tripathy.

5. Notons que cette hypothèse préserve la généralité du propos car les équations de Maxwell sont linéaires et un champ électrique quelconque peut toujours être écrit sous la forme d'une somme d'ondes planes.

6. Le cas d'un système à deux niveaux permet de n'avoir que quatre équations à résoudre au lieu de neuf dans le cas d'un système à trois niveaux.

II.1 Interactions électromagnétiques entre nanostructures plasmoniques et systèmes émetteurs

présenté est néanmoins général et il pourrait être appliqué à des systèmes quantiques plus complexes sans difficultés particulières pour expliquer de nouvelles expériences [101].

Dans la partie suivante, nous présenterons le calcul du champ électrique local excitant le système fluorescent. Nous écrirons les équations d'évolution du système quantique, notamment afin de rappeler l'influence de la structure du champ proche sur le comportement de l'émetteur.

1.2 Champ électrique local : équations de Maxwell

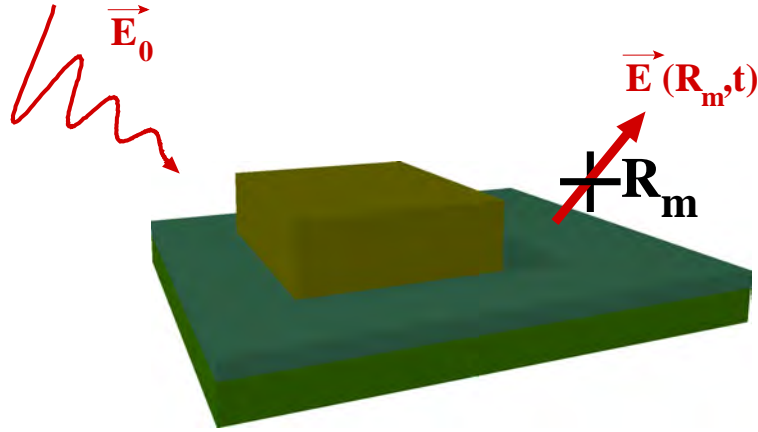


Figure II.5 – Détermination du champ électrique \mathbf{E} issu de l'interaction entre le champ électrique incident \mathbf{E}_0 et l'environnement du centre émetteur au point \mathbf{R}_m où est positionné ce dernier.

Pour calculer le champ électrique local excitant le système quantique, il faut résoudre les équations de Maxwell. Comme les nanostructures sont similaires à celles étudiées dans le chapitre 1 (objets sub-microniques déposés sur des surfaces), nous utilisons la méthode de la fonction de Green pour calculer le champ électrique. Dans ce cas, la TF du champ électrique local $\mathbf{E}(\mathbf{R}_m, \omega)$ agissant sur un centre émetteur positionné en \mathbf{R}_m peut s'exprimer sous la forme suivante (forme résolue de l'équation de Lippmann-Schwinger (équation (I.25))) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_m, \omega) = \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{K}(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{II.2})$$

où $\mathbf{K}(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}', \omega)$ est le propagateur généralisé.

Le champ incident étant une onde monochromatique (équation (II.1)), on peut montrer que chaque composante $\alpha = x, y, z$ du champ électrique local $E_\alpha(\mathbf{R}_m, t)$ s'écrit sous la forme :

$$E_\alpha(\mathbf{R}_m, t) = \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R}_m, \omega_0) \cos(\omega_0 t + \phi_\alpha(\mathbf{R}_m)) \quad (\text{II.3})$$

où :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R}_m, \omega_0) = & \left(\sum_{\beta=x,y,z} \text{Re}^2 \left\{ \int_V K_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}', -\omega_0) E_{0,\beta} e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right\} \right. \\ & \left. + \text{Im}^2 \left\{ \int_V K_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}', -\omega_0) E_{0,\beta} e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \right\} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

et

$$\phi_\alpha(\mathbf{R}_m) = \arctan \left\{ \frac{\sum_{\beta=x,y,z} \text{Im} \int_V K_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}', -\omega_0) E_{0,\beta} e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'}{\sum_{\beta=x,y,z} \text{Re} \int_V K_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_m, \mathbf{r}', -\omega_0) E_{0,\beta} e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'} \right\} \quad (\text{II.5})$$

Dans le champ proche, le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{R}_m, t)$ qui excite le système quantique n'est pas transverse et il est caractérisé par une amplitude $\mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R}_m, \omega_0)$ et une phase $\phi_\alpha(\mathbf{R}_m)$ vectorielles qui varient d'une composante à l'autre.

1.3 Equations d'évolution du système quantique : équations de Bloch

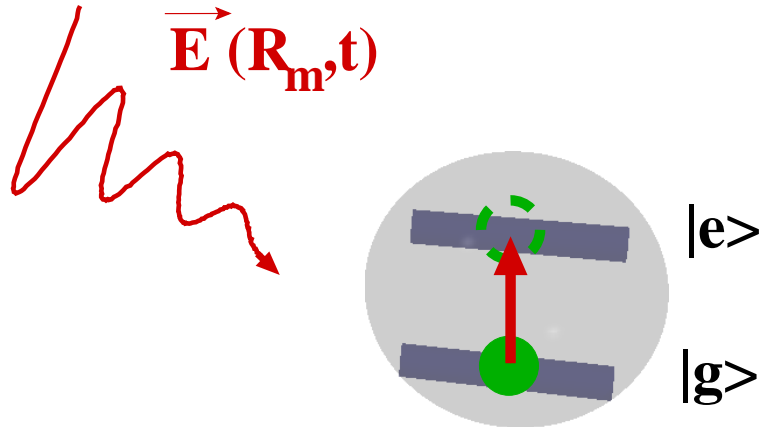


Figure II.6 – Détermination du comportement d'un centre émetteur représenté par un système à deux niveaux lorsque celui-ci est excité par le champ local $\mathbf{E}(\mathbf{R}_m, t)$.

II.1 Interactions électromagnétiques entre nanostructures plasmoniques et systèmes émetteurs

Maintenant que le champ électrique excitant le système quantique positionné en \mathbf{R}_m est connu, on peut décrire l'évolution des populations de ce dernier (figure (II.6)). Elles sont gouvernées par l'hamiltonien total $H(t) = H_0 + W(t)$. L'hamiltonien H_0 du système quantique isolé dans la base de ses états propres $|g\rangle$ et $|e\rangle$ s'écrit sous la forme :

$$H_0 = \hbar\omega_e|e\rangle\langle e| + \hbar\omega_g|g\rangle\langle g| \quad (\text{II.6})$$

où ω_e et ω_g sont les énergies des niveaux $|e\rangle$ et $|g\rangle$ respectivement. On note $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$ la fréquence de Bohr entre l'état fondamental $|g\rangle$ et l'état excité $|e\rangle$. Sous l'effet du champ électrique local $\mathbf{E}(\mathbf{R}_m, \omega_0)$, l'hamiltonien gouvernant l'évolution du système quantique est modifié. Dans le domaine optique, la taille du système quantique étant beaucoup plus petite que la longueur d'onde, l'interaction avec un champ électromagnétique peut être décrite dans l'approximation dipolaire par $W(t) = -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{R}_m, t)$ où $\hat{\mathbf{m}}$ est l'opérateur moment dipolaire de l'émetteur :

$$W(t) = - \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{m}_\alpha \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R}_m, \omega_0) \cos(\omega_0 t + \phi_\alpha(\mathbf{R}_m)) \quad (\text{II.7})$$

En l'absence de dipôle permanent, l'opérateur moment dipolaire pour un système à deux niveaux peut s'écrire :

$$\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{m}_{eg}(|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|) \quad (\text{II.8})$$

avec :

$$\mathbf{m}_{eg} = \langle e|\hat{\mathbf{m}}|g\rangle \quad (\text{II.9})$$

En utilisant l'approximation des ondes tournantes (Rotating Waves Approximation) qui consiste à négliger les termes anti-résonnants dans le processus d'interaction, $W(t)$ se réduit à :

$$W(t) = \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hbar\Omega_\alpha(\mathbf{R}_m)}{2} \left\{ e^{-i(\omega_0 t + \phi_\alpha(\mathbf{R}_m))} |e\rangle\langle g| + e^{i(\omega_0 t + \phi_\alpha(\mathbf{R}_m))} |g\rangle\langle e| \right\} \quad (\text{II.10})$$

Chapitre II. Statistique d'émission d'un système quantique en géométrie confinée

où $\Omega_\alpha(\mathbf{R}_m)$ est la composante α de la pulsation vectorielle de Rabi. Cette quantité est proportionnelle à la composante α du dipôle de transition :

$$\Omega_\alpha(\mathbf{R}_m) = -\frac{m_{eg,\alpha}\mathcal{E}_\alpha(\mathbf{R}_m, \omega_0)}{\hbar} \quad (\text{II.11})$$

Elle décrit la force d'interaction entre le champ électrique local et le système quantique. Les équations (II.10) et (II.11) mettent en évidence que le champ proche optique est à l'origine d'une pulsation de Rabi vectorielle [101]. Dans la suite, la prise en compte de la phase vectorielle du champ électrique conduira à définir une pulsation de Rabi complexe mais seul le module de cette grandeur interviendra dans l'expression des observables physiques.

Pour calculer les populations, l'intensité d'émission et la statistique de photons d'un système quantique, il faut résoudre l'équation de Liouville gouvernant l'évolution de la matrice densité $\rho(t)$:

$$\dot{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar}[H_0 + W(t), \rho(t)] + \mathcal{R}_{\text{spont}}\rho(t) \quad (\text{II.12})$$

où $\mathcal{R}_{\text{spont}}$ est le super-opérateur de Redfield qui décrit le couplage entre le système émetteur et le bain de photons [111]. Afin de simplifier les équations, la représentation d'interaction est utilisée :

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{ee}(t) &= \rho_{ee}(t) \\ \bar{\rho}_{eg}(t) &= e^{i\omega_0 t} \rho_{eg}(t) \\ \bar{\rho}_{ge}(t) &= e^{-i\omega_0 t} \rho_{ge}(t) \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

$\rho_{ee}(t)$ et $\rho_{gg}(t)$ représentent les populations dans les niveaux excité et fondamental, respectivement, alors que $\rho_{eg}(t)$ et $\rho_{ge}(t)$ sont les cohérences entre les deux niveaux. Dans le cas d'un système fermé à deux niveaux, la conservation de la population permet d'écrire la relation : $\rho_{gg}(t) + \rho_{ee}(t) = 1$. Afin de traiter le couplage entre le système quantique et les modes du champ électromagnétique, nous allons utiliser la méthode décrite dans la référence [111] qui consiste simplement à remplacer le super-opérateur de Redfield $\mathcal{R}_{\text{spont}}$ par un taux de désexcitation.

Pour un milieu dilué à basse température, la durée de vie des cohérences est uniquement due au taux de désexcitation $\Gamma_{\text{tot}}(\mathbf{R}_m)$ du niveau excité et le taux de relaxation est $\gamma_d = \Gamma_{\text{tot}}(\mathbf{R}_m)/2$.

II.1 Interactions électromagnétiques entre nanostructures plasmoniques et systèmes émetteurs

Par contre, dans le cas de milieux denses ou à température ambiante, il faut tenir compte de l'effet des collisions et de l'interaction avec les phonons notamment. La relaxation du dipôle est alors beaucoup plus rapide que celle des populations. La largeur homogène associée au dipôle s'écrit alors : $\gamma_d = \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)/2 + \gamma^*$ où γ^* rassemble tous les processus déphasants couplant le nano-objet à l'environnement extérieur. Dans la suite, nous nous plaçons dans des milieux dilués pour lesquels la largeur homogène est limitée par la durée de vie de l'état excité.

Les trois équations de Bloch optiques associées à un système à deux états s'expriment alors sous la forme :

$$\begin{aligned}\dot{\bar{\rho}}_{ee}(t) &= i\Omega^+ \bar{\rho}_{eg}(t) - i\Omega^- \bar{\rho}_{ge}(t) - \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m) \bar{\rho}_{ee}(t) \\ \dot{\bar{\rho}}_{eg}(t) &= i\delta_L \bar{\rho}_{eg}(t) + i\Omega^- (\bar{\rho}_{ee}(t) - \bar{\rho}_{gg}(t)) - \frac{\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)}{2} \bar{\rho}_{eg}(t) \\ \dot{\bar{\rho}}_{ge}(t) &= -i\delta_L \bar{\rho}_{ge}(t) - i\Omega^+ (\bar{\rho}_{ee}(t) - \bar{\rho}_{gg}(t)) - \frac{\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)}{2} \bar{\rho}_{ge}(t)\end{aligned}\quad (\text{II.14})$$

où $\delta_L = \omega_{eg} - \omega_0$ est le désaccord entre la pulsation de transition ω_{eg} du système quantique et la pulsation ω_0 du champ électromagnétique. Dans ces équations, on a également introduit deux quantités à partir de la phase du champ électrique local et de la pulsation de Rabi :

$$\Omega^{-/+} = \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\Omega_{\alpha}(\mathbf{R}_m)}{2} e^{(-/+)i\phi_{\alpha}(\mathbf{R}_m)}.\quad (\text{II.15})$$

Pour résoudre ce système d'équations, il faut à présent déterminer le terme de relaxation $\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)$ décrivant le couplage entre le système émetteur et le réservoir contenant les modes du champ électromagnétique. Cette grandeur correspond au taux de désexcitation spontané de l'état excité du système quantique (aussi appelée largeur spectrale de l'état excité) et décrit la probabilité par unité de temps de transition entre l'état excité $|e\rangle$ et l'état fondamental $|g\rangle$. Comme la désexcitation spontanée de l'état excité du système quantique se traduit par l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_{eg}$, cette grandeur doit être reliée au nombre de modes photoniques accessibles à cette énergie et à l'endroit où se situe le centre émetteur (figure (II.7)). Cette dépendance est notamment illustrée sur la figure (II.1) où la contribution importante des modes évanescents diminue la durée de vie de l' Eu^{3+} à très courte distance d'une surface d'or.

Dans la seconde partie de ce chapitre, je présenterai le formalisme développé par G. S. Agarwal [48] puis généralisé pour l'optique de champ proche par G. Colas des Francs et al [114] afin

de décrire les modes du champ électromagnétique disponibles au voisinage de nanostructures. Ensuite, je reprendrai l'approche classique décrite dans la référence [115] pour établir le lien entre cette grandeur et la durée de vie de l'état excité d'un système quantique. Finalement, j'illustrerai cette partie en présentant quelques calculs de la LDOS et de la durée de vie à proximité de nanostructures.

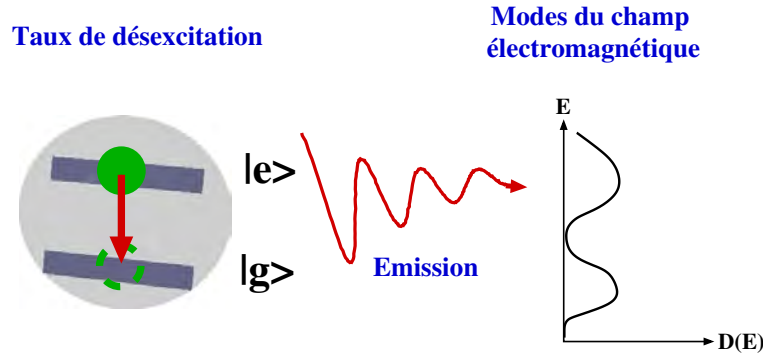


Figure II.7 – Représentation schématique montrant que la durée de vie d'un état électronique dépend du nombre de modes photoniques disponibles à l'énergie du photon émis et à la position du système quantique.

2 Densité locale d'états photoniques (LDOS) et durée de vie de l'état excité d'un système quantique

En physique, la densité d'états d'excitations élémentaires (électrons, photons, phonons, ...) est une grandeur fondamentale qui intervient dans de nombreux domaines et à partir de laquelle de nombreuses observables peuvent être calculées (rayonnement du corps noir, taux d'émission spontanée, courant tunnel électronique, ...). Par exemple, la modification des propriétés de l'émission thermique de surface a récemment été attribuée à la contribution des modes évanescents existant à son voisinage [58]. En physique du solide, le corral quantique a montré la manipulation de la densité locale d'états électroniques à l'énergie de Fermi au voisinage d'une surface métallique [87]. Plus récemment, la possibilité de manipuler les ondes optiques évanescentes de façon similaire a été démontrée sur un corral optique (figure (II.8)). Cette illustration de la densité locale d'états photoniques (LDOS) calculée au voisinage d'un corral circulaire constitué de 24 plots diélectriques fabriqués sur une surface de verre montre simultanément les modes évanescents attachés aux structures et les ondes concentriques engendrées par des effets collectifs.

Dans cette partie, je présenterai la base du calcul de la LDOS développé dans la thèse de

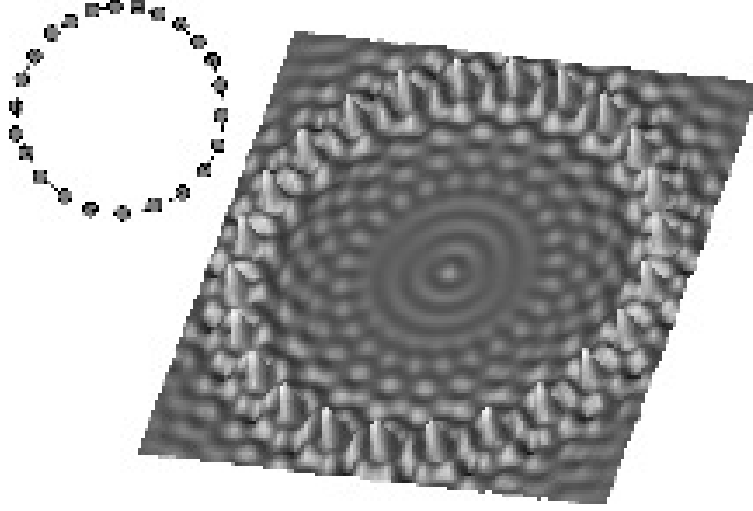


Figure II.8 – Distribution spatiale de la LDOS au-dessus d'un corral optique pour une longueur d'onde de 440 nm. Chaque plot diélectrique ($n=2.2$) est un cylindre de 100 nm de diamètre et de 100 nm de hauteur. Le diamètre du corral est de 3.6 μm . Cette configuration a été proposée théoriquement par G. Colas des Francs et al [114] puis mesurée expérimentalement par C. Chicanne et al [116].

G. Colas des Francs [51] puis j'illustrerai quelques caractéristiques de cette grandeur par des calculs réalisés au voisinage de nanostructures plasmoniques.

2.1 Définition de la LDOS :

Pour déterminer la densité locale d'états photoniques (LDOS) disponible en chaque point \mathbf{r} , il faut dénombrer en ce point les modes du champ électromagnétique d'énergie $\hbar\omega$ [51, 114]. Soit $\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) = (\mathcal{E}_{n,x}(\mathbf{r}, \omega_n), \mathcal{E}_{n,y}(\mathbf{r}, \omega_n), \mathcal{E}_{n,z}(\mathbf{r}, \omega_n))$ le $n^{\text{ième}}$ mode propre normalisé du champ électromagnétique d'énergie $\hbar\omega_n$ et de vecteur d'onde $k_n = \omega_n/c$. La LDOS au point \mathbf{r} notée $n(\mathbf{r}, \omega)$ est alors définie de façon formelle par :

$$n(\mathbf{r}, \omega) = \sum_n |\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2 \delta(\omega_n - \omega) \quad (\text{II.16})$$

En toute rigueur, il est donc possible de déterminer la LDOS en dénombrant les modes du champ électromagnétique présents en un point à une énergie fixée. Cependant, pour les systèmes que l'on souhaite étudier (figure II.4), ces modes appartiennent généralement à des continums. Ainsi, le dénombrement direct des modes n'est pas une solution suffisamment simple et flexible pour calculer la LDOS.

2.2 Lien entre le propagateur généralisé et la LDOS

Dans un environnement quelconque, la seule information disponible sur les modes du champ électromagnétique provient des équations de Maxwell : chaque mode est solution des équations de Maxwell et vérifie donc l'équation d'onde

$$\Delta \mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega_n) + k_n^2 \epsilon_{env} \mathcal{E}(\mathbf{r}, \omega_n) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Or, on a montré au chapitre 1 que le propagateur $\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_m, \omega_{eg})$ du système complet {nano-structure+surface} (équation (I.26)) est également solution de cette équation. Ainsi, on peut écrire

$$\Delta \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + k_0^2 \epsilon_{env} \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -4\pi k_0^2 \mathbf{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{II.18})$$

De plus, les modes du champ électromagnétique doivent vérifier la relation de fermeture :

$$\sum_n \mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) \mathcal{E}_n^*(\mathbf{r}', \omega_n) = \mathbf{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{II.19})$$

Finalement, en combinant les équations (II.17), (II.18) et (II.19), on peut relier le propagateur généralisé et les modes propres du champ électrique par la relation :

$$\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -4\pi k_0^2 \sum_n \frac{\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) \mathcal{E}_n^*(\mathbf{r}', \omega_n)}{k_0^2 - k_n^2} \quad (\text{II.20})$$

Cette relation est appelée *représentation spectrale de la susceptibilité* [54]. Pour relier la définition de la LDOS (II.16) au propagateur généralisé, il est utile d'utiliser la forme limite de la distribution de Dirac. Cela permet d'écrire :

$$n(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{2k_0^2}{\pi\omega} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} \sum_n \frac{|\mathcal{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2}{k_0^2 - k_n^2 + i\gamma} \quad (\text{II.21})$$

II.2 Densité locale d'états photoniques (LDOS) et durée de vie de l'état excité d'un système quantique

La relation (II.20) en $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ permet alors de formuler la LDOS au voisinage d'un système de géométrie arbitraire sous la forme :

$$n(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2\pi^2\omega} \text{Im}\{\text{Tr } \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)\} \quad (\text{II.22})$$

Le propagateur généralisé du système {nanostructure+surface} permet donc non seulement de calculer le champ électrique local qui va exciter le système quantique mais aussi de déterminer la densité locale d'états photoniques qui décrit l'ensemble des modes accessibles lors de l'émission de lumière. Il est important de noter que la LDOS caractérise les propriétés électromagnétiques d'un objet indépendamment du mode d'illumination. Nous verrons par la suite que pour décrire la fluorescence, il est souvent utile de définir une LDOS selon chaque composante du champ électrique. Ces LDOS partielles sont définies par :

$$\begin{aligned} n_{\alpha=x,y,z}(\mathbf{r}, \omega) &= \sum_n |\mathcal{E}_{n,\alpha}(\mathbf{r}, \omega_n)|^2 \delta(\omega_n - \omega) \\ &= \frac{1}{2\pi^2\omega} \text{Im}\{\text{Tr } \mathcal{S}_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)\} \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

Pour illustrer les propriétés de la LDOS, nous allons étudier ses variations au voisinage d'un nano-prisme. Cet objet a déjà été étudié dans le chapitre 1 et nous le reprenons ici afin de calculer la LDOS à l'énergie des résonances plasmon de surface dipolaire et quadrupolaire. La figure (II.9) montre la distribution de la LDOS totale et des LDOS partielles au-dessus d'un prisme équilatéral d'or de 100 nm de côté. On constate que la LDOS varie fortement au voisinage de la surface des nanostructures et que sa topographie ressemble à la forme des objets étudiés [8, 117–119]. Ces effets sont dus à la contribution importante des modes évanescents localisés caractérisés par de hautes fréquences spatiales qui augmentent la LDOS à proximité des surfaces des nano-objets. Sur ces différents cas, on remarque que les contrastes sont différents selon que l'on observe la LDOS dans le plan ou dans la direction orthogonale au substrat. Dans un plan parallèle à la surface supportant l'objet, les LDOS partielles possèdent la même symétrie que la structure. En revanche, la topographie du champ proche optique possède une symétrie déterminée par la structure et le mode d'éclairage particulier choisi (voir chapitre 1). Comme la LDOS révèle l'ensemble des modes supportés par la nanostructure, sa topographie peut être utilisée pour visualiser la présence de modes multipolaires qui sont généralement difficiles à exciter et à détecter en champ lointain. Par exemple, la distribution de la LDOS à

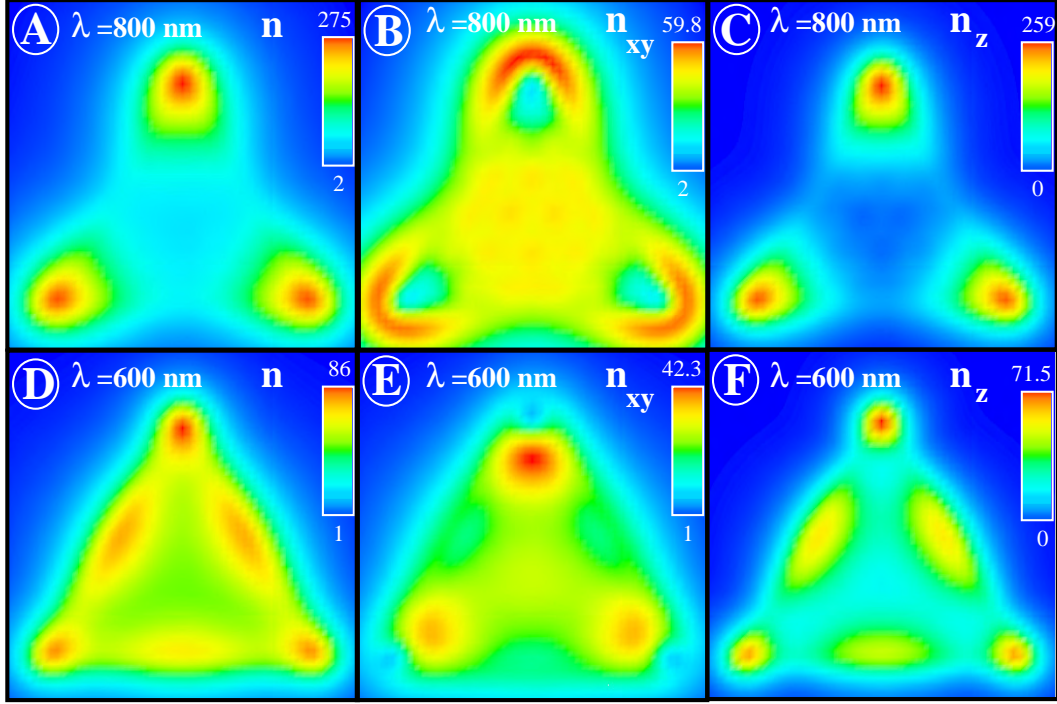


Figure II.9 – Cartes de la LDOS normalisée à sa valeur dans le vide à 20 nm au-dessus d'un nano-prisme équilatéral d'or de 100 nm de côté et de 10 nm de hauteur. Le spectre d'extinction et la densité de charge de cet objet sont représentés sur la figure (I.15). Les images a, b, c ont été calculées à $\lambda=800$ nm et d, e, f à $\lambda=600$ nm. (a, d) LDOS totale $n(\mathbf{r}, \omega)$, (b, e) LDOS partielle dans le plan $n_{xy}(\mathbf{r}, \omega) = n_x(\mathbf{r}, \omega) + n_y(\mathbf{r}, \omega)$ et (c, f) LDOS partielle selon z $n_z(\mathbf{r}, \omega)$.

$\lambda=600$ nm et à $\lambda=800$ nm sur le nano-prisme d'or (figure (II.9d)) permet de mettre en évidence les différents modes plasmon de surface [77, 78].

D'un point de vue expérimental, les mesures SNOM permettent de sonder la LDOS au voisinage des nanostructures [116]. Récemment, les mesures EELS semblent également avoir permis de mesurer la LDOS mais l'interprétation du signal est encore débattue [120, 121].

2.3 Durée de vie de l'état excité du système fluorescent :

Dans ce paragraphe, nous allons établir la connexion formelle entre la durée de vie de l'état excité d'un système quantique positionné dans un environnement complexe et la LDOS en suivant l'approche classique décrite dans la référence [115].

Un système quantique à deux états peut être assimilé à un dipôle ponctuel orienté selon un vecteur unitaire \mathbf{u} et positionné en \mathbf{R}_m (pour un système quantique à trois niveaux ou plus, de nouveaux mécanismes doivent être pris en compte et un traitement quantique est nécessaire). Ce dipôle oscille à la pulsation ω_{eg} et avec une amplitude $m_{eg}(t)$. Intuitivement, ce dipôle ne

II.2 Densité locale d'états photoniques (LDOS) et durée de vie de l'état excité d'un système quantique

pouvant émettre des photons qu'à une énergie $\hbar\omega_{eg}$ et dans certaines directions à cause de son orientation, il semble naturel que la durée de vie de son état excité ne dépende que d'un nombre limité de modes du champ électromagnétique. Afin de calculer sa durée de vie, on va simplement déterminer l'intensité émise par son dipôle équivalent en appliquant le *théorème de Gauss dynamique* [115]. Pour un solide de volume V caractérisé par une densité de courant $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, l'intensité d'émission s'écrit :

$$I(\mathbf{R}_m) = - \langle \int_V d\mathbf{r} \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \rangle_t \quad (\text{II.24})$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ est le champ électrique diffusé par la structure. En utilisant la TF du champ électrique et de la densité de courant, cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$I(\mathbf{R}_m) = - \langle \int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega') e^{-i(\omega+\omega')t} \rangle_t \quad (\text{II.25})$$

Pour une entité dipolaire, le vecteur densité de courant et le champ électrique sont reliés au dipôle ponctuel positionné en \mathbf{R}_m par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) &= -i\omega m_{eg}(\omega) \mathbf{u} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \\ \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega') &= \mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_m, \omega') \cdot m_{eg}(\omega') \mathbf{u} \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

où $m_{eg}(\omega)$ est l'amplitude de Fourier du dipôle oscillant $m_{eg}(t)$:

$$m_{eg}(\omega) = m_{eg}(\mathbf{R}_m) \mathbf{u} (\delta(\omega - \omega_{eg}) + \delta(\omega + \omega_{eg})) \quad (\text{II.27})$$

En substituant les relations (II.26) et (II.27) dans l'équation (II.25), on obtient :

$$\begin{aligned} I(\mathbf{R}_m) = & \langle \int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' i\omega \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) m_{eg}^2(\mathbf{R}_m) \mathbf{u} \cdot \mathcal{S}(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m, \omega') \cdot \mathbf{u} e^{-i(\omega+\omega')t} \\ & \times \{\delta(\omega - \omega_{eg}) + \delta(\omega + \omega_{eg})\} \{\delta(\omega' - \omega_{eg}) + \delta(\omega' + \omega_{eg})\} \rangle_t \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

A partir de l'équation (II.28), l'intensité émise par le dipôle peut être écrite sous la forme :

$$I(\mathbf{R}_m) = 2m_{eg}^2(\mathbf{R}_m)\omega_{eg} \text{Im}(\mathbf{u} \cdot \mathcal{S}(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m, \omega_{eg}) \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{II.29})$$

Le taux de désexcitation spontané $\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)$ correspond au nombre de photons émis par unité de temps. Il s'écrit donc :

$$\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m) = \frac{I(\mathbf{R}_m)}{\hbar\omega_{eg}} = \frac{2m_{eg}^2(\mathbf{R}_m)}{\hbar} \text{Im}(\mathbf{u} \cdot \mathcal{S}(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m, \omega_{eg}) \cdot \mathbf{u}) \quad (\text{II.30})$$

En décomposant le propagateur généralisé $\mathbf{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_m, \omega_{eg})$ selon l'équation (I.26), on obtient :

$$\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m) = \Gamma_0 \left(1 + \frac{6\pi}{k_0^3} \text{Im}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}_{obj}(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m, \omega_{eg}) \cdot \mathbf{u})\right) \quad (\text{II.31})$$

où

$$\mathbf{S}_{obj}(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m, \omega_{eg}) = \mathcal{S}(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m, \omega_{eg}) - \mathbf{S}_0(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m, \omega_{eg}) \quad (\text{II.32})$$

est le propagateur de la nanostructure et

$$\Gamma_0 = \frac{2m_{eg}^2(\mathbf{R}_m)}{\hbar} \text{Im}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{S}_0(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_m, \omega_{eg}) \cdot \mathbf{u}) = \frac{m_{eg}^2\omega_{eg}^2}{3\hbar c^3} \quad (\text{II.33})$$

est le taux de désexcitation spontané du niveau excité en l'absence de nanostructure. Γ_0 s'interprète simplement comme le nombre de photons émis par un dipôle positionné dans le vide et peut être calculé à partir d'une règle d'or de Fermi (couplage entre l'état excité du système quantique et le continuum des modes électromagnétiques).

L'équation (II.30) permet d'exprimer la durée de vie d'un système actif (atome, molécule, centre fluorescent, ...) positionné dans un environnement complexe comme une projection de la LDOS sur la direction du dipôle émetteur. On constate que le taux de désexcitation spontané $\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)$ se calcule en prenant le propagateur en deux points identiques. Cela montre que la

II.2 Densité locale d'états photoniques (LDOS) et durée de vie de l'état excité d'un système quantique

durée de vie de l'état excité du système émetteur dépend du champ de rétroaction du dipôle d'émission. Historiquement, cet effet a été mis en évidence en plaçant un miroir à proximité de l'émetteur [7]. La relation (II.31) peut aussi être démontrée d'un point de vue quantique en reliant le taux de désexcitation spontané aux fluctuations du champ électromagnétique grâce au théorème de fluctuation-dissipation [51, 59]. Cette démonstration illustre le fait que les fluctuations quantiques du champ électromagnétique sont à l'origine de l'émission spontanée et donc de la limitation de la durée de vie des états.

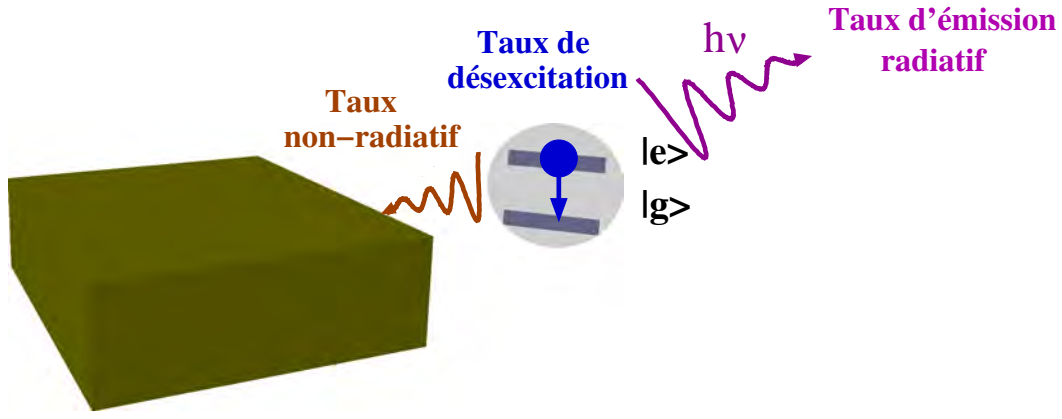


Figure II.10 – Représentation schématique des deux mécanismes de relaxation d'un système émetteur positionné à proximité de systèmes dissipatifs.

Lors de la désexcitation électronique, l'émission spontanée d'un photon peut se produire selon deux voies [103] (figure (II.10)). La première correspond à une émission radiative d'un photon alors que la seconde correspond à un processus de désexcitation non-radiatif [10, 11, 105, 122]. Cette séparation des mécanismes est très importante expérimentalement puisque seule la partie associée à une émission radiative peut être directement détectée en champ lointain [94]. La désexcitation non-radiative du système quantique est associée à la dissipation sous forme de chaleur (effet Joule) d'une partie des photons émis : $\mathcal{Q}(\mathbf{R}_m) = \hbar\omega_{eg}\Gamma_{NR}(\mathbf{R}_m)$. $\Gamma_{NR}(\mathbf{R}_m)$ est le taux de désexcitation non-radiatif du niveau excité et $\mathcal{Q}(\mathbf{R}_m)$ est la puissance dissipée sous forme de chaleur suite à la ré-absorption par la nanostructure de photons émis. Elle se calcule à partir de la section efficace d'absorption de la nanostructure (équation (I.29)) éclairée par le dipôle $m_{eg}\mathbf{u}$ et s'exprime sous la forme [105] :

$$\mathcal{Q}(\mathbf{R}_m) = \frac{\omega_{eg}m_{eg}^2}{8\pi} \int_V d\mathbf{r} \text{Im}\{\epsilon_m(\omega_{eg})\} |\mathcal{S}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_m, \omega_{eg}) \cdot \mathbf{u}|^2 \quad (\text{II.34})$$

Cet effet de dissipation peut être très important lorsqu'un système émetteur est positionné à

proximité de nanostructures métalliques dissipatives comme l'or (typiquement quelques nanomètres [10]).⁷.

Le taux d'émission spontané radiatif $\Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m)$, le taux de désexcitation spontané total $\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)$ et le taux de désexcitation non-radiatif $\Gamma_{NR}(\mathbf{R}_m)$ sont reliés par la relation suivante :

$$\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m) = \Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{NR}(\mathbf{R}_m) \quad (\text{II.35})$$

La figure (II.11a) montre l'évolution du taux de désexcitation spontané total en fonction de la longueur d'onde d'émission d'un fluorophore lorsque celui-ci se trouve à 20 nm au-dessus d'une nanosphère d'or de 20 nm de diamètre. On constate que le nombre de photons émis est maximum lorsque la longueur d'onde d'émission est égale à $\lambda = 520$ nm. Cet effet est dû à l'existence des modes plasmon de surface qui augmentent le nombre d'états accessibles pour l'émission d'un photon à cette longueur d'onde. Sur la figure (II.11b), on a comparé le taux

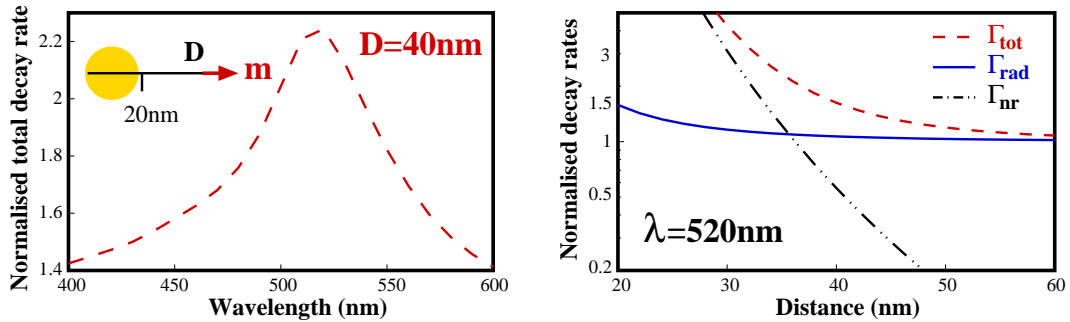


Figure II.11 – (a) Evolution du taux de désexcitation spontané total normalisé à sa valeur dans le vide associé à un fluorophore positionné à 20 nm au-dessus d'une nano-sphère d'or de 20 nm de diamètre en fonction de sa longueur d'onde d'émission (insert). (b) Comparaison entre le taux de désexcitation spontané, le taux d'émission spontané radiatif et le taux de désexcitation non-radiatif normalisés en fonction de la distance entre un fluorophore et une nanosphère d'or de 20 nm de diamètre pour une longueur d'onde $\lambda = 520$ nm.

d'émission spontané radiatif $\Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m)$, le taux de désexcitation spontané total $\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)$ et le taux de désexcitation non-radiatif $\Gamma_{NR}(\mathbf{R}_m)$ en fonction de la distance D entre un fluorophore et une nanosphère d'or [103]. On constate que le taux de désexcitation spontané augmente

7. Un effet de dissipation similaire est présent lors du guidage de plasmon de surface sur des zones micrométriques. A l'heure actuelle il représente un des problèmes de la plasmonique intégrée. Aujourd'hui, des systèmes mixtes métaux/molécules sont étudiés afin de concevoir des milieux à gain compensant ces pertes [14, 15]. Notons que la thermo-plasmonique a tiré profit de cette dissipation pour concevoir des nano-sources de chaleur en vue d'applications médicales notamment (traitement du cancer, ...) [25, 26].

fortement lorsque D diminue⁸. Cette augmentation est principalement due à une augmentation du taux de désexcitation non-radiatif lorsque l'on s'approche de la surface de la nanoparticule. Cette inhibition de fluorescence, appelée *quenching*, correspond à l'absorption par la nanostructure des photons émis par le fluorophore et n'est importante que pour des distances inférieures à quelques nanomètres dans le cas de nanostructures d'or. A 520 nm, cet effet est très important à cause de la contribution des transitions interbandes de l'or (transition de la bande d vers la bande de conduction sp). Cet exemple permet de mettre en évidence que la voie majoritaire lors de la désexcitation du fluorophore dépend fortement de son environnement et notamment de sa distance à des nanostructures dissipatives. Expérimentalement, il est très difficile d'obtenir ces courbes d'approches puisque ces dernières demandent de positionner un système quantique individuel à très courte distance d'une nanostructure et avec un contrôle nanométrique. Récemment, deux expériences ont néanmoins pu mettre en évidence cette inhibition de fluorescence à proximité d'une nano-sphère d'or [10, 11].

3 Intensité et statistique d'émission d'un système quantique

La partie précédente nous a permis de calculer et d'analyser les variations spatiales et spectrales du taux de désexcitation spontané d'un système émetteur positionné au voisinage de nanostructures et nous avons étudié le comportement du champ électrique au voisinage de nanostructures dans le chapitre 1. Maintenant que toutes les grandeurs intervenant dans les équations de Bloch optiques (II.14) sont déterminées, nous pouvons analyser l'influence du champ proche optique sur les propriétés du système quantique en résolvant les équations de Bloch optiques. Dans une première partie, je présenterai le calcul de l'intensité d'émission d'un centre émetteur en régime stationnaire en généralisant les travaux de G. Colas des Francs et al [101]. Ensuite, je détaillerai le calcul de la statistique d'émission d'un système quantique positionné à proximité de nanostructures et je comparerai les résultats obtenus avec ce modèle à une mesure expérimentale récente [13]. Enfin je proposerai une nouvelle configuration pouvant être analysée à partir de la méthode expérimentale développée par S. Huant et al [12] pour contrôler spatialement la statistique de photons.

8. Cet effet peut être directement corrélé à l'augmentation de la LDOS grâce à la contribution des modes évanescent [8, 45, 118, 123].

3.1 Intensité d'émission en régime stationnaire

En régime stationnaire ($\dot{\rho}_{ee}(t) = 0$), la population de l'état excité notée ρ_{ee} se déduit simplement des équations de Bloch optiques :

$$\rho_{ee} = \frac{\Omega^+ \Omega^-}{2\Omega^+ \Omega^- + \delta_L^2 + \Gamma_{tot}^2(\mathbf{R}_m)/4} \quad (\text{II.36})$$

L'intensité de fluorescence émise dans tout l'espace par un émetteur peut s'écrire comme le produit du nombre de photons émis par unité de temps $\Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m)\rho_{ee}$ par l'énergie d'un photon $\hbar\omega_{eg}$:

$$I_{det}(\mathbf{R}_m) = \hbar\omega_{eg}\Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m)\rho_{ee} \quad (\text{II.37})$$

Pour déterminer le nombre de photons émis, le taux d'émission spontané radiatif $\Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m)$ est utilisé puisque les photons absorbés par le métal et dissipés par effet Joule ne peuvent être détectés. A partir des équations (II.36) et (II.37), l'intensité collectée en champ lointain peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I_{det}(\mathbf{R}_m) = \frac{\hbar\omega_{eg}\Omega^+\Omega^-}{2\Omega^+\Omega^- + \delta_L^2 + \Gamma_{tot}^2(\mathbf{R}_m)/4}\Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m) \quad (\text{II.38})$$

Notons que pour un champ électrique résonant avec la transition électronique ($\delta_L = 0$), deux comportements asymptotiques existent [101] :

- (i) le système quantique est saturé par le champ du plasmon ($\Omega^+\Omega^- \gg \Gamma_{tot}^2(\mathbf{R}_m)$)

$$I_{det}(\mathbf{R}_m) = \frac{\hbar\omega_{eg}}{2}\Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m) \quad (\text{II.39})$$

et l'intensité est proportionnelle au taux d'émission spontané radiatif

- (ii) le champ local est faible ou le taux d'émission spontané est élevé ($\Omega^+\Omega^- \ll \Gamma_{tot}^2(\mathbf{R}_m)$) :

$$I_{det}(\mathbf{R}_m) = \frac{\omega_2 m_{eg}^2 |\mathcal{E}(\mathbf{R}_m, \omega_0)|^2 \Gamma_{rad}(\mathbf{R}_m)}{\hbar \Gamma_{tot}^2(\mathbf{R}_m)} \quad (\text{II.40})$$

II.3 Intensité et statistique d'émission d'un système quantique

et l'intensité est proportionnelle à l'intensité locale du champ électrique.

L'intensité émise par un système quantique présente donc deux comportements différents selon l'amplitude du champ électrique excitateur.

La figure (II.12) montre l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction de la distance entre un émetteur et une nanostructure d'or. Pour une distance entre l'émetteur et l'objet suffi-

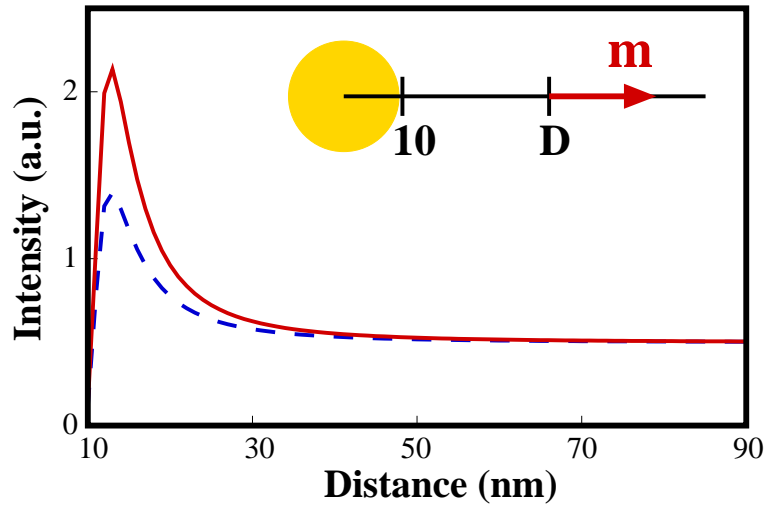


Figure II.12 – Evolution de l'intensité d'émission d'un système quantique en fonction de sa distance avec le centre d'une nano-sphère d'or de 10 nm de rayon. La courbe rouge correspond à un fluorophore émettant des photons à 520 nm et la courbe bleue à 460 nm.

samment grande (typiquement 50 nm), l'intensité est constante et correspond à celle émise par le fluorophore isolé. En revanche, dès que le fluorophore entre dans le champ proche optique de la nanostructure, l'intensité d'émission augmente (zone d'exaltation). Cet effet provient de l'augmentation conjointe du champ électrique excitant le système émetteur et du taux d'émission spontané radiatif. Pour des distances inférieures à 5 nm, l'intensité diminue fortement à cause de l'augmentation du taux de désexcitation non-radiatif associé à l'absorption des photons par la nanostructure (zone d'inhibition de fluorescence où le métal dissipe sous forme de chaleur les photons émis). Cet exemple illustre la possibilité de contrôler et d'exalter l'émission d'un fluorophore par le champ proche optique. Bien que cet effet soit très intéressant, notons que le facteur d'exaltation pour ce type de configuration n'est généralement que de quelques unités. Récemment, des expériences sont allées plus loin et ont montré la possibilité de contrôler la dynamique d'émission de systèmes émetteurs comme les centres NV du diamant [12, 13, 98]. Dans la suite, je montrerai que le modèle utilisé permet de reproduire ces expériences, de prévoir de nouveaux effets et ouvre la voie à un contrôle quantique de l'émission.

3.2 Equations aux taux (Rate Equations (RE)) :

Afin d'extraire la dynamique temporelle de l'émission, il est nécessaire de résoudre les équations de Bloch optiques (II.14). Néanmoins, de manière générale, celles-ci ne peuvent être résolues analytiquement de façon exacte. Ainsi, afin d'extraire des formules analytiques simples et les mécanismes déterminant la dynamique d'émission, une approximation connue sous le nom d'adaptation adiabatique des cohérences peut être utilisée. Celle-ci permet de décrire la dynamique d'un système quantique lorsque la pulsation de Rabi est inférieure au taux de désexcitation spontanée. Lorsque cette hypothèse est vérifiée, l'interaction entre le champ électrique excitateur et le système quantique ne contrôle pas la dynamique d'émission : on parle de *régime de couplage faible*. A température ambiante, la largeur naturelle $\Gamma_0(\mathbf{R}_m)$ du niveau électronique excité est généralement importante (quelques THz) et cette approximation est satisfaite pour des puissances d'excitation faibles. Néanmoins, la présence de structures plasmoniques à proximité du centre émetteur exalte le champ électrique. Dans ce cas, la pulsation de Rabi $\Omega_\alpha(\mathbf{R}_m)$ projetée dans la direction α peut devenir importante et la résolution des équations de Bloch optiques doit être faite sans approximation. Notons que les études à basse température sont généralement associées à des émetteurs ayant une durée de vie plus importante pouvant ainsi conduire à une augmentation relative de la pulsation de Rabi tout en maintenant une puissance d'excitation modérée. Dans la section suivante, la résolution numérique de ces équations nous permettra de traiter tous les régimes de couplage et notamment *le régime couplage fort* où la pulsation de Rabi est supérieure au taux de désexcitation total $\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)$.

3.2.1 a) Population de l'état excité $\rho_{ee}(t)$

Afin d'obtenir les équations en régime de couplage faible, nous commençons par effectuer une intégration formelle des cohérences (équations (II.14)) :

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_{eg}(t) &= \int_{-\infty}^t i\Omega^- (\bar{\rho}_{ee}(t') - \bar{\rho}_{gg}(t')) e^{(i\delta_L - \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)/2)(t-t')} dt' \\ \bar{\rho}_{ge}(t) &= \int_{-\infty}^t -i\Omega^+ (\bar{\rho}_{ee}(t') - \bar{\rho}_{gg}(t')) e^{(-i\delta_L - \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)/2)(t-t')} dt'\end{aligned}\quad (\text{II.41})$$

En régime de couplage faible, on suppose que les cohérences s'adaptent adiabatiquement à l'inversion de la population. Autrement dit, les cohérences du système à un instant t dépendent seulement de l'inversion de population à cet instant (système markovien). Sous cette hypothèse, on peut écrire :

II.3 Intensité et statistique d'émission d'un système quantique

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_{eg}(t) &= [i\Omega^-(\bar{\rho}_{ee}(t) - \bar{\rho}_{gg}(t))] \int_{-\infty}^t e^{(i\delta_L - \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)/2)(t-t')} dt' \\ \bar{\rho}_{ge}(t) &= [-i\Omega^+(\bar{\rho}_{ee}(t) - \bar{\rho}_{gg}(t))] \int_{-\infty}^t e^{(-i\delta_L - \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)/2)(t-t')} dt'\end{aligned}\quad (\text{II.42})$$

Les cohérences s'expriment alors sous la forme :

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_{eg}(t) &= \left(\frac{i\Omega^-}{-i\delta_L + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)/2} \right) [\bar{\rho}_{ee}(t) - \bar{\rho}_{gg}(t)] \\ \bar{\rho}_{ge}(t) &= - \left(\frac{i\Omega^+}{i\delta_L + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)/2} \right) [\bar{\rho}_{ee}(t) - \bar{\rho}_{gg}(t)]\end{aligned}\quad (\text{II.43})$$

Finalement, l'équation différentielle qui décrit la population du niveau excité devient :

$$\dot{\rho}_{ee}(t) = \frac{\Delta(\mathbf{R}_m)}{2} - [\Delta(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)]\rho_{ee}(t) \quad (\text{II.44})$$

où $\Delta(\mathbf{R}_m)$ représente le taux d'absorption du système quantique :

$$\Delta(\mathbf{R}_m) = \frac{2\Omega^-\Omega^+\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)}{\delta_L^2 + \Gamma_{tot}^2(\mathbf{R}_m)/4} \quad (\text{II.45})$$

Après intégration de l'équation (II.44), il vient :

$$\rho_{ee}(t) = \frac{\Delta(\mathbf{R}_m)/2}{\Delta(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)} + D e^{-(\Delta(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m))t} \quad (\text{II.46})$$

où D est une constante réelle déterminée par les conditions initiales. Pour une population de l'état excité nulle à $t=0$, on obtient un coefficient $D = -\Delta(\mathbf{R}_m)/2(\Delta(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m))$ qui conduit à l'expression suivante :

$$\rho_{ee}(t) = \frac{\Delta(\mathbf{R}_m)/2}{\Delta(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)} (1 - e^{-(\Delta(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m))t}) \quad (\text{II.47})$$

Cette expression montre que la population du niveau excité provient d'une compétition entre la taux d'absorption $\Delta(\mathbf{R}_m)$ et le taux de désexcitation spontané $\Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)$. De plus, on retrouve bien que la population du niveau excité tend vers 1/2 lorsque l'on sature le système.

3.2.2 b) Fonction d'auto-corrélation de second ordre $g^{(2)}(\tau)$

Afin de caractériser la dynamique des sources quantiques de photons, il est utile de déterminer la fonction d'auto-corrélation de second ordre notée $g^{(2)}(\tau)$ [124, 125] :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_{det}(t)I_{det}(t+\tau) \rangle_t}{\langle I_{det}(t) \rangle_t \langle I_{det}(t+\tau) \rangle_t} \quad (\text{II.48})$$

où $I_{det}(t)$ est l'intensité émise par le système quantique à l'instant t . Pour une source unique de photons, cette fonction tend vers 0 en $\tau = 0$ puisque la génération d'un photon projette la fonction d'onde de l'état excité vers l'état fondamental à partir duquel aucun photon ne peut être émis. Cet effet purement quantique est à l'origine du *dégrouperement de photons* émis par une système quantique isolé [126–130]. Il a fait l'objet d'une description approfondie dans la référence [124] avec plusieurs comparaisons issues de différentes statistiques d'émission. Récemment, cela a été mis à profit pour compter le nombre d'émetteurs actifs dans un diamant ayant plusieurs centres colorés ($g^{(2)}(\tau = 0) = 0$ correspond à une source unique, $g^{(2)}(\tau = 0) = 1/2$ implique que deux émetteurs sont mis en jeu, etc) [98].

D'un point de vue expérimental, la statistique de photon $g^{(2)}(\tau)$ est mesurée à l'aide d'un corrélateur de photons *Hanbury-Brown et Twiss* [124, 131]. Dans ces expériences, la fonction d'auto-corrélation est déterminée à partir de l'histogramme des délais τ qui correspond à la différence de temps entre l'arrivée du premier photon sur un détecteur (détecteur stop) à $t + \tau$ après le temps t pour lequel un photon a été collecté sur l'autre détecteur (détecteur start). D'un point de vue théorique, nous ne pouvons pas calculer la fonction d'auto-corrélation de second ordre à partir de l'équation (II.48) car le dégrouperement des photons par le centre émetteur implique que l'intensité soit une fonction discontinue du temps⁹. Pour caractériser la statistique d'émission d'une source quantique, nous allons calculer la probabilité d'émettre un photon à un instant $t + \tau$ sachant qu'un photon a été émis à l'instant t . Notre condition initiale supposant qu'un photon a été émis à l'instant $t=0$ ($\rho_{ee}(t = 0) = 0$), la fonction d'auto-corrélation de second ordre peut s'exprimer comme [57, 132] :

9. L'émission séquentielle des photons ne permet pas de représenter l'évolution temporelle de l'intensité par une fonction continue. En particulier, l'intensité à un instant t ne peut pas être calculée à partir de la population de l'état excité et de l'équation (II.37).

II.3 Intensité et statistique d'émission d'un système quantique

$$g^{(2)}(\tau) \equiv \frac{\rho_{ee}(\tau)}{\rho_{ee}(t \rightarrow +\infty)} = 1 - e^{-(\Delta(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m))\tau} \quad (\text{II.49})$$

Cette expression décrit correctement l'émission séquentielle des photons par le système quantique. En effet, $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$ signifie que la probabilité de détecter deux photons au même instant est nulle : un système quantique isolé ne peut pas émettre plus d'un photon à un instant donné. Dans cette formule, on voit apparaître un temps caractéristique,

$$\tau_{ab}(\mathbf{R}_m) = \frac{1}{\Delta(\mathbf{R}_m) + \Gamma_{tot}(\mathbf{R}_m)} \quad (\text{II.50})$$

appelé *temps de dégroupement de photon* (ou en anglais antibunching time) qui correspond physiquement au temps moyen entre l'émission de deux photons consécutifs. Ce temps caractéristique de la source quantique (donné par la largeur à mi-hauteur de la fonction d'auto-corrélation) dépend de l'excitation à travers le taux d'absorption (i.e. le champ local excitant le système) et de l'environnement par le taux de désexcitation spontanée¹⁰.

3.2.3 c) Fonctions d'auto-corrélation expérimentale et théorique

Dans notre modèle, l'expression de la fonction d'auto-corrélation de second ordre dépend seulement du taux de désexcitation spontanée total et non pas du taux d'émission spontanée radiatif : la statistique de photons calculée prend en compte l'ensemble des voies de désexcitation du système. Or, d'un point de vue expérimental, seul les photons arrivant jusqu'au détecteur peuvent être pris en compte. En régime stationnaire, ce raisonnement nous a conduit à déterminer le nombre de photons émis par unité de temps à partir du taux de désexcitation radiatif pour le calcul de l'intensité. Pour la fonction d'auto-corrélation de second ordre, cette inhibition de fluorescence va diminuer la probabilité de détecter un photon à un instant ainsi que la probabilité de détecter un photon à un instant t sachant qu'un photon a été émis à un instant $t=0$. Comme l'inhibition de fluorescence est un processus stochastique, toutes les probabilités vont être modifiées de la même façon d'un point de vue statistique. Cela signifie que l'existence de voies de désexcitation non radiatives pour un système quantique modifie l'amplitude de la fonction d'auto-corrélation mais pas sa forme. Cet effet peut être comparé à

10. Rappelons que cette formule n'est plus valide si le couplage avec l'environnement inclut des collisions, des phonons, etc qui déphasent rapidement le dipôle puisque cette équation suppose que la durée de vie des cohérences est limitée par la durée de vie de l'état excité.

l'influence d'une densité ou à un changement de l'efficacité des détecteurs. Expérimentalement, la fonction d'auto-corrélation est renormalisée par sa valeur à l'infini pour que sa valeur ne dépende pas de ces processus. Notons que cette normalisation permet également d'obtenir une mesure indépendante des paramètres extrinsèques de détection (angle solide de détection, efficacité quantique des photodiodes à avalanches, bruit, ...). Ainsi, contrairement à la mesure de l'intensité, la détermination de la fonction d'auto-corrélation permet d'obtenir une information sur l'ensemble des processus de désexcitation de l'émetteur.

La figure (II.13) présente l'évolution du temps de dégroupement de photon en fonction de la distance R_{qs} entre un centre émetteur et une nanoparticule d'or de 20 nm de diamètre pour trois longueurs d'onde d'émission. La durée de vie a été fixée à 20 ns ($\Gamma_0 = 1/20 \text{ ns}^{-1}$) et la fréquence de Rabi dans le vide (en l'absence de la nanosphère) à $\Omega_0 = 1/100 \text{ ns}^{-1}$ en accord avec les valeurs expérimentales obtenues pour une lacune fluorescente NV du diamant [13]. Pour cette puissance d'éclairage, l'approximation des équations au taux est respectée ($\Gamma_0 = 5 \Omega_0$) et la formule analytique obtenue pour la fonction d'auto-corrélation de second ordre peut être utilisée.

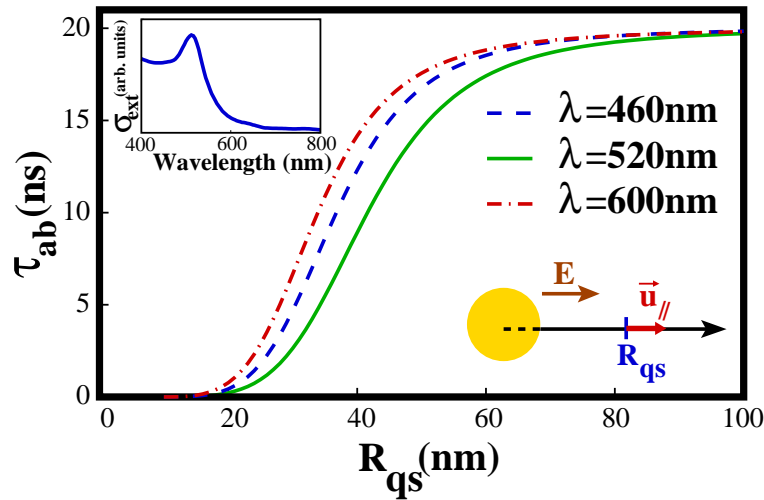


Figure II.13 – Variation du temps de dégroupement de photon d'un système quantique en fonction de sa distance à une nanosphère d'or de 20 nm de diamètre pour trois longueurs d'ondes d'émission. Le champ électrique incident et l'orientation du moment dipolaire de transition de l'émetteur sont représentés sur le schéma. La durée de vie de l'état électronique excité a été fixée à 20 ns et la pulsation de Rabi en l'absence de nanostructure à $\Omega_0 = 1/100 \text{ ns}^{-1}$. On suppose que l'excitation est toujours résonante avec la transition ($\delta_L = 0$).

- Lorsque l'émetteur est loin du centre de la nanosphère de 20 nm de diamètre (typiquement à plus de 80 nm), le temps de dégroupement est constant et égal à la durée de vie de l'état excité dans le vide : la présence de la nano-sphère ne modifie pas la statistique de photons.

II.3 Intensité et statistique d'émission d'un système quantique

- En revanche, lorsque *l'on pénètre dans le champ proche optique*, le temps de dégroupement de photons diminue. Cette variation dépend de la longueur d'onde considérée et provient de l'augmentation du champ électrique local et de la densité de modes évanescents à proximité de la surface de la nanostructure. Cet effet est renforcé à 520 nm par la présence des modes plasmon de surface. En régime de couplage faible, le taux de désexcitation spontané est supérieur à la pulsation de Rabi ($\Gamma_0 = 5\Omega_0$) et la variation du temps de dégroupement de photons provient principalement de la contribution des modes évanescents. Afin d'analyser la variation du temps caractéristique de dégroupement de photons, il est intéressant de modéliser la nanosphère par une entité dipolaire (approximation quasi-statique). Dans ce cas, on peut montrer que le taux de désexcitation spontanée varie comme $1/R_{qs}^6$ [103] alors que le champ électrique local évolue selon $1/R_{qs}^3$ en champ proche optique. Ces dépendances montrent que le taux d'absorption $\Delta(\mathbf{R}_m)$ ne pourra pas dépasser le taux de désexcitation spontané à très courte distance : un régime de couplage fort ne pourra être obtenu si l'émetteur est trop proche de la nanostructure.

- Enfin, à *très courte distance de la surface de la sphère* (quelques nanomètres), on observe que le temps de dégroupement de photons τ_{ab} tend vers 0. Ce comportement signifie que le temps moyen entre deux désexcitations consécutives devient tellement faible que l'on ne peut plus les séparer temporellement : le système quantique ne dégroupe plus les photons. Cependant, pour ces distances, le processus de désexcitation non-radiatif est dominant (II.11b)) et implique que très peu de photons peuvent être détectés. D'un point de vue expérimental, cette inhibition de fluorescence à courte distance va donc se traduire par un faible nombre de photons détectables rendant difficile l'acquisition d'une telle courbe.

3.2.4 d) Interprétation d'une mesure expérimentale

Récemment, la possibilité de modifier la fonction d'auto-corrélation de second ordre associée à un centre émetteur grâce à son environnement a été démontrée expérimentalement. Pour ce type d'expérience, une première difficulté consiste à choisir un seul émetteur brillant (nombre de photons émis suffisant pour la détection) et stable (pas de blanchiment ou de clignotement) [124], puis de le positionner correctement par rapport à son environnement (orientation du moment dipolaire de l'émetteur par rapport au champ incident et aux nanostructures) [13]. La lacune fluorescente NV dans le diamant est souvent utilisée pour sa stabilité. Récemment, plusieurs études ont montré que sa brillance pouvait être contrôlée par la forme et la taille de la coque de diamant [133, 134]. Ensuite, l'utilisation d'un corrélateur de photons Hanbury-Brown et Twiss permet de déterminer la fonction d'auto-corrélation de second ordre [124] dans des géométries confinées et contrôlées à l'échelle de la dizaine de nanomètre. Par exemple, l'équipe

de O. Benson a montré que la fonction d'auto-corrélation de second ordre $g^{(2)}(\tau)$ d'une lacune fluorescente du diamant est modifiée selon que celle-ci est entourée par une ou deux nano-sphères d'or [13]. Dans cette expérience, le moment dipolaire de transition associé à la lacune fluorescente du diamant a été orienté selon l'axe inter-sphères grâce à un AFM. Nous avons simulé cette configuration expérimentale qui correspond pour nous à un système modèle dans la mesure où

- le système est très bien contrôlé
- l'inhibition de fluorescence est très faible étant donné la distance entre l'émetteur et les nano-sphères (de l'ordre de 15 nm)
- aucune pointe ne perturbe le système en champ proche lors des mesures

La figure (II.14) présente les résultats théoriques associés à ces configurations. Le centre émetteur a été positionné au centre d'une pyramide à base carrée tronquée (dont les dimensions sont précisées dans la légende de la figure) afin de reproduire les conditions expérimentales. La durée de vie dans le vide du diamant a été fixée à $\Gamma_0(\mathbf{R}_m) = 1/20 \text{ ns}^{-1}$ et la pulsation de Rabi dans le vide (i.e. en l'absence de nanostructure) à $\Omega_0 = 1/100 \text{ ns}^{-1}$ afin de reproduire la fonction d'auto-corrélation du centre NV en l'absence de nanostructures (courbe verte sur la figure (II.14)). Cette faible pulsation de Rabi dans le vide implique que la puissance incidente est relativement faible. Cela nous permet donc d'utiliser les équations au taux pour simuler les mesures expérimentales. Les résultats théoriques présentés sur la figure (II.14) montrent un ex-

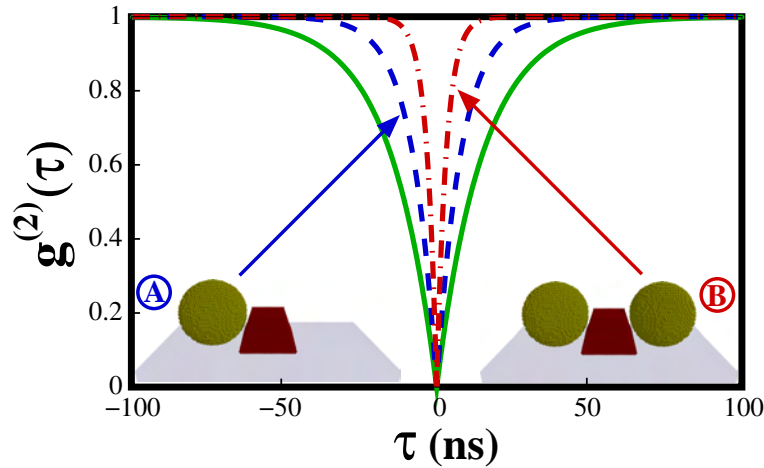


Figure II.14 – Fonction d'auto-corrélation de second ordre des photons émis à 680 nm par un centre NV positionné au centre d'un nano-diamant. Le nano-diamant ($\epsilon = 6.0$) est modélisé par une pyramide à base carrée tronquée (hauteur de 30 nm, côté de 48 nm en bas et de 38 nm en haut). Les nanosphères d'or sont déposées sur un substrat de verre ($\epsilon = 2.25$). Pour la simulation, le désaccord a été fixé à $\delta_L = 0$, le taux de désexcitation spontanée en l'absence des nano-sphères d'or à $\Gamma_0(\mathbf{R}_m) = 1/20 \text{ ns}^{-1}$ et la fréquence de Rabi dans le vide à $\Omega_0 = 1/100 \text{ ns}^{-1}$. La ligne continue présente la fonction d'auto-corrélation en l'absence de nanosphères d'or.

cellent accord avec les mesures expérimentales (figure (II.2)) [135] et permettent donc de valider le modèle utilisé. On observe que lorsque l'on passe d'une nanosphère à deux nanosphères, le temps de dégrouperment de photon diminue fortement. Cette diminution est liée à la diminution de la durée de vie de l'état excité et à la création d'un point chaud entre les deux sphères qui augmente l'excitation du centre émetteur par un effet de champ proche (augmentation du taux d'absorption $\Delta(\mathbf{R}_m)$). Dans le cas étudié, l'exaltation du champ électrique par effet d'antenne entre les deux nano-sphères d'or est relativement faible à cause de l'écrantage de la coque de diamant protégeant la lacune fluorescente NV : la diminution du temps de dégrouperment de photons provient principalement de l'augmentation du taux de désexcitation spontané.

3.3 Régime de couplage fort et oscillations de Rabi

Pour aller plus loin et étudier des situations où la pulsation de Rabi est comparable ou supérieure au taux de désexcitation spontané (puissance du champ incident importante ou exaltation du champ électrique excitant le système quantique par des structures plasmoniques), nous avons généralisé le modèle théorique à tous les régimes de couplage en résolvant les équations de Bloch optiques sans approximation [125, 126, 136]. En seconde quantification (système et champ électromagnétique traités de façon quantique), une formule analytique appelée triplet de Mollow permet de déterminer la fonction d'auto-corrélation de second ordre associée à un système quantique à deux états pour tous les régimes de couplage [96, 137, 138]. Dans notre modèle semi-classique de l'interaction, le champ est traité classiquement et la formule de Mollow ne peut pas être appliquée. Dans la suite, nous allons calculer *numériquement* la fonction d'auto-corrélation de second ordre à partir de la population du niveau excité grâce à la relation :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\rho_{ee}(\tau)}{\rho_{ee}(t \rightarrow +\infty)} \quad (\text{II.51})$$

La figure (II.15) présente l'évolution de la fonction d'auto-corrélation de second ordre d'un système émetteur ayant une durée de vie dans le vide de 20 ns et excité par un champ électrique correspondant à une pulsation de Rabi en l'absence de nanostructures $\Omega_0 = 1/10 \text{ ns}^{-1}$. Lorsque le fluorophore est positionné à courte distance de la nanosphère, la forte densité de modes évanescent ainsi que les voies de désexcitation non-radiatives empêchent d'observer un régime de couplage fort (cf discussion de la figure (II.13)). En revanche, lorsqu'on s'éloigne de la nanosphère, des oscillations de Rabi apparaissent sur la fonction d'auto-corrélation de second ordre. Elles traduisent un régime de couplage fort entre le champ électrique et le système

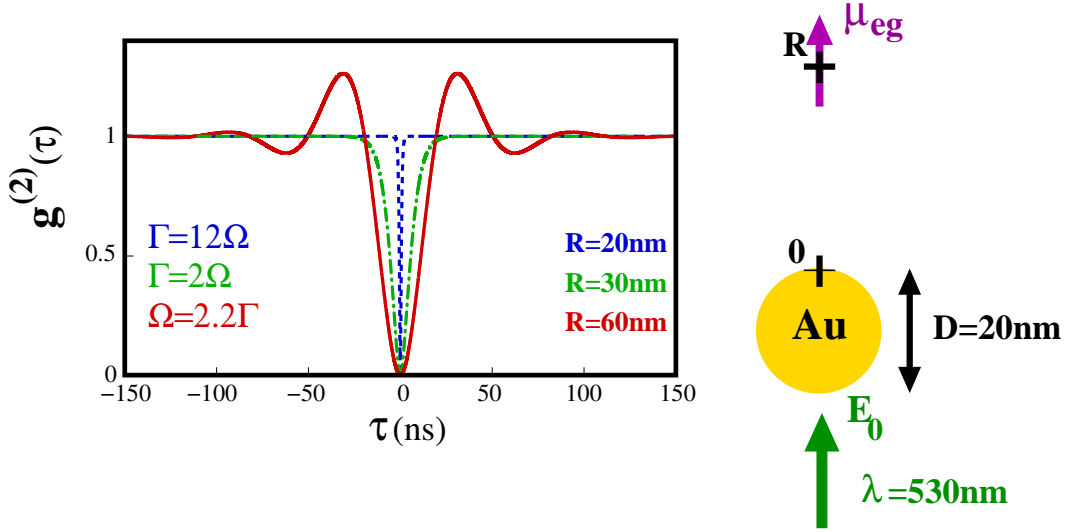


Figure II.15 – Evolution de la fonction d'auto-corrélation de second ordre d'un fluorophore en fonction de sa distance à une nanosphère d'or de 20 nm de diamètre. Pour la simulation, la pulsation de Rabi dans le vide a été fixée à $\Omega_0 = 1/10 \text{ ns}^{-1}$ et le taux de désexcitation spontané dans le vide à $\Gamma_0(\mathbf{R}_m) = 1/20 \text{ ns}^{-1}$.

quantique. Dans notre modèle, leur existence peut s'interpréter par une population de l'état excité momentanément plus grande à un instant t qu'en régime stationnaire (équation (II.51)) conduisant à obtenir $g^{(2)}(\tau) > 1$. Pour interpréter physiquement ce phénomène comme un échange entre un mode du champ électromagnétique et l'état excité du système quantique, une description utilisant le formalisme de la seconde quantification est nécessaire. Toutefois, dans la plupart des géométries réalistes, cette approche est extrêmement difficile à mettre en œuvre et c'est pourquoi nous nous sommes limités à une description classique du champ électromagnétique.

Pour illustrer les possibilités du modèle développé et prévoir de nouveaux comportements, nous avons calculé les propriétés d'émission d'un système quantique positionné au voisinage de nanostructures complexes. Par exemple, nous avons calculé la carte de champ proche optique normalisée ainsi que l'inverse du temps caractéristique de dégroupement de photons $\Gamma_{ab} = \tau_{ab}^{-1}$ (appelé *taux de dégroupement de photons*) au-dessus d'un pavé de chrome déposé sur un substrat de verre pour plusieurs puissances incidentes (figure (II.16)). Cette simulation s'inspire de la configuration expérimentale développée par l'équipe de S. Huant dans laquelle une lacune fluorescente du diamant est accrochée au bout d'une pointe SNOM qui balaye l'échantillon dans un plan parallèle au-dessus des structures [12, 98]. Dans notre cas, le centre émetteur est positionné à 80 nm au-dessus du substrat de verre (i.e. 40 nm au-dessus du pavé de chrome) et le moment dipolaire de transition associé au système quantique est aligné dans la même direction que le champ électrique incident exciteur (figure (II.16a)) [135]. La figure (II.16)

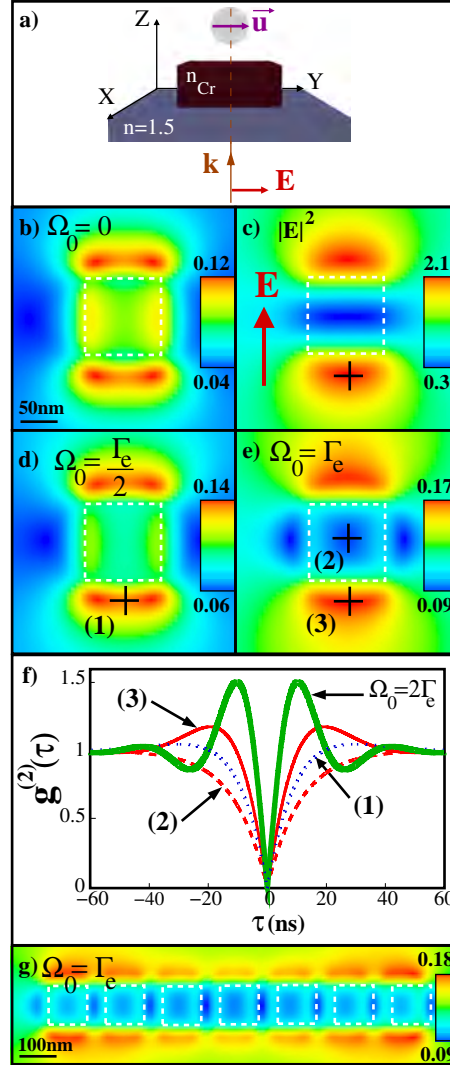


Figure II.16 – Statistique de photons d’une lacune fluorescente NV dans le diamant localisée au-dessus de pavés de chrome. La durée de vie dans le vide de la lacune a été fixée à $\Gamma_0 = 1/20 \text{ ns}^{-1}$. Chaque pavé de chrome est caractérisé par une hauteur de 40 nm et un côté de 100 nm. La distance inter-pavés a été fixée à 50 nm dans la figure (g). (a) Représentation schématisée de la configuration : une lacune fluorescente se déplace au-dessus d’un pavé de chrome qui est illuminé par un champ électrique incident \mathbf{E} polarisé dans la même direction que le moment dipolaire associé au système quantique. (b) Topographie du taux de désexcitation spontané Γ_{tot} dans le plan où se situe la lacune fluorescente. (c) Topographie de l’intensité normalisée par rapport à la carte obtenue en l’absence de nanostructure. (d) et (e) Evolution du taux de dégroupement de photons Γ_{ab} pour différentes puissances incidentes. (f) Fonctions d’auto-corrélations de second ordre associées à la lacune fluorescente du diamant pour différentes positions et pulsations de Rabi dans le vide (d,e). (g) Carte du taux de dégroupement de photons au-dessus de pavés de chrome alignés.

permet de constater que les variations spatiales du temps caractéristique de dégroupement de photons évoluent fortement avec la puissance incidente :

- lorsque l'intensité laser excitant le système est nulle ($\Omega_0 = 0$), la carte du taux de dégrouement de photons correspond à celle du taux de désexcitation spontané. Dans cette configuration, Γ_{tot} varie entre 0.12 ns^{-1} au-dessus du pavé et 0.03 ns^{-1} lorsque l'on est loin des nanostructures.

- pour une faible puissance d'excitation (figure (II.16d)), la distribution spatiale du taux de dégrouement de photons est similaire à celle du taux de désexcitation spontanée (figure (II.16b)). Dans ce cas, le taux d'absorption est faible et la distribution spatiale du champ électrique ne modifie que très faiblement le taux de dégrouement.

- pour une puissance d'excitation plus importante (figure (II.16e)), la distribution spatiale du taux de dégrouement de photons correspond au profil de l'intensité du champ électrique (figure (II.16c)) : le temps de dégrouement de photons augmente au centre du pavé de chrome et diminue sur les bords. Ce phénomène de contraste inverse pour la distribution de l'intensité a déjà été observé en champ proche optique [139]. On observe que lorsque Ω_0 et Γ_0 sont comparables, le régime de couplage change et la distribution de l'intensité modifie la topographie du taux de dégrouement de photons. Dans ce régime, on observe sur la figure (II.16f) que la fonction d'auto-corrélation est fortement modifiée lorsque l'on passe du centre à un bord du pavé de chrome.

Cette configuration permet de montrer qu'il est possible de contrôler la statistique d'émission d'un système quantique en modifiant son environnement ou la puissance laser incidente. Sur la figure (II.16g), nous avons calculé la distribution spatiale du taux de dégrouement de photons au-dessus de pavés de chrome alignés. Cette configuration permet de générer un couloir de dégrouement de photons au centre des pavés qui est bordé par deux zones latérales de groupement de photons. Sur la figure (II.16f) est représentée l'évolution de la fonction d'auto-corrélation de second ordre pour différents points d'observation et différentes puissances. En augmentant la puissance incidente, on voit apparaître des oscillations de Rabi sur la fonction d'auto-corrélation de second ordre. D'un point de vue expérimental, l'augmentation de la puissance d'excitation jusqu'à la saturation des lacunes fluorescentes du diamant n'a pas permis de mettre en évidence des oscillations de Rabi [97]. Cet effet est attribué à l'existence d'un troisième niveau intervenant dans la dynamique d'émission [129]. Ce type d'architecture montre que la fonction d'auto-corrélation peut être manipulée avec des nanostructures et peut permettre de créer des nano-sources de photons dont l'intensité et la statistique de photons sont contrôlées.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étendu le formalisme des équations de Maxwell-Bloch pour décrire les phénomènes de fluorescence en champ proche optique. A partir de ce formalisme, nous avons déterminé la distribution spatiale et spectrale de la densité locale d'états photoniques puis de la durée de vie et de l'intensité d'émission d'une molécule unique couplée en champ proche optique avec des nanostructures plasmoniques.

Ensuite, nous avons développé un modèle simple qui permet de déterminer la statistique d'émission d'un système quantique dans plusieurs géométries utilisées en plasmonique. Les résultats obtenus à partir de ce modèle nous ont permis de reproduire et d'analyser des mesures récentes de la fonction d'auto-corrélation enregistrées sur des architectures hybrides en géométrie coplanaire. A travers les exemples traités, nous avons alors montré que le temps caractéristique de dégroupement de photons d'un système quantique évolue en fonction de son environnement (distance par rapport aux nanostructures, effet de la résonance plasmon de surface, ...), de la puissance et de la polarisation du champ électrique incident. Le contrôle de la statistique de photons semble très intéressante en vue d'applications car elle est très sensible à l'environnement de l'émetteur et donne accès à un contrôle quantique de l'émission.

Notre modèle qui a permis de reproduire les signaux expérimentaux de systèmes modèles peut être généralisé sans difficulté à des systèmes quantiques ou des environnements encore plus complexes. Une prochaine étape serait de développer ce formalisme en différenciant les deux voies de désexcitation (radiative et non-radiative) afin de déterminer l'impact de l'inhibition de fluorescence sur la statistique d'émission.¹¹

11. Cette étude a été réalisée dans le cadre de l'ANR NAPHO (nano-sources de photons).

Chapitre III

Spectroscopies optiques de nano-objets métalliques individuels : mise en Œuvre expérimentale

Nous avons vu au cours des deux premiers chapitres que l'existence de résonances plasmon de surface confère aux nanostructures de métaux nobles des propriétés optiques particulières. Ces résonances optiques étant très sensibles à la morphologie et à l'environnement, leur étude doit être réalisée au niveau de nanostructures individuelles afin de s'affranchir du moyennage sur la distribution de tailles et de formes des ensembles de nano-objets sondés simultanément par les techniques classiques. Une partie importante de ma thèse visait donc à développer au laboratoire un dispositif expérimental permettant de relever le défi d'étudier les propriétés optiques à l'équilibre et la réponse optique ultrarapide de *nano-objets individuels*.

Après avoir estimé l'ordre de grandeur des signaux attendus et mentionné les techniques alternatives existantes, je présenterai les trois techniques mises en place au laboratoire : la spectroscopie de modulation de position, la spectroscopie pompe-sonde femtoseconde et la spectroscopie de photoluminescence à deux photons en cours de finalisation à la fin de ma thèse. Bien que des résultats aient été obtenus par chacune de ces techniques, nous ne détaillerons dans la suite au chapitre 5 que les études résolues en temps de la dynamique vibrationnelle de nanoanneaux d'or individuels. L'étude par spectroscopie de photoluminescence à deux photons de nanostructures d'or réalisée lors d'un séjour de deux mois à l'ICFO (Barcelone) dans l'équipe de Romain Quidant sera expliquée en détail et interprétée au chapitre 4. Des travaux prévus au début de ma thèse sur des systèmes couplant un centre émetteur à une nanostructure métallique tels que ceux étudiés théoriquement au chapitre 2 se sont heurtés à un certain nombre de difficultés expérimentales et ne sont pas détaillés dans ce document.

1 Introduction : détection optique de nano-objets individuels

Cette partie ne se veut pas une liste exhaustive de toutes les techniques disponibles aujourd'hui pour étudier les propriétés optiques de nanostructures individuelles mais vise à estimer la sensibilité requise pour détecter la réponse optique d'un seul nano-système.

Afin de détecter un nano-objet individuel en champ lointain, il faut qu'un seul objet soit présent à un instant donné dans la tache focale du laser. En effet, les nanostructures plasmoniques présentant des résonances optiques très larges, il n'est pas envisageable de les exciter ou sonder sélectivement en ajustant la longueur d'onde du laser utilisé. Ces études nécessitent donc des échantillons ayant de très faibles densités de nanoparticules (typiquement moins d'une nanoparticule par μm^2).

Les nanoparticules métalliques sont de très mauvais émetteurs de lumière. Leur détection optique repose donc traditionnellement soit sur la détection de la lumière diffusée, soit sur la mesure du changement d'intensité du faisceau transmis. Pour des nanoparticules dont la taille caractéristique est supérieure à la trentaine de nanomètres, la diffusion domine et les méthodes fondées sur sa détection comme la spectroscopie de champ sombre sont utilisées [40]. Pour une nanosphère, le rapport entre la section efficace de diffusion et celle d'absorption diminue comme le volume et donc l'extinction de nanoparticules métalliques de petites tailles ($D < 30$ nm) est dominée par l'absorption. Ainsi, les méthodes permettant de détecter les nanoparticules les plus petites sont fondées sur la détection de leur absorption. Deux techniques ont récemment été développées pour mesurer les propriétés optiques d'agrégats d'or jusqu'à des diamètres de 2 nm. La première, développée par M. Orrit et B. Lounis, repose sur l'effet photothermique et consiste à détecter par une méthode interférentielle l'échauffement d'une particule induit par l'absorption d'un faisceau laser [41, 42, 140, 141]. La seconde méthode, appelée spectroscopie de modulation de position, a été développée conjointement dans les équipes de F. Vallée et M. Broyer [43, 142–144]. Elle permet de détecter directement l'extinction d'une nanoparticule et de déterminer de façon quantitative la section efficace d'extinction d'un nano-objet individuel.

Pour estimer le signal optique à détecter, évaluons l'ordre de grandeur du changement de transmission d'un faisceau laser focalisé sur une nanoparticule. La figure (III.1) représente une nanoparticule métallique de section efficace d'extinction σ_{ext} éclairée par un faisceau laser focalisé sur une surface S_{PR} . La transmission du faisceau est donné par :

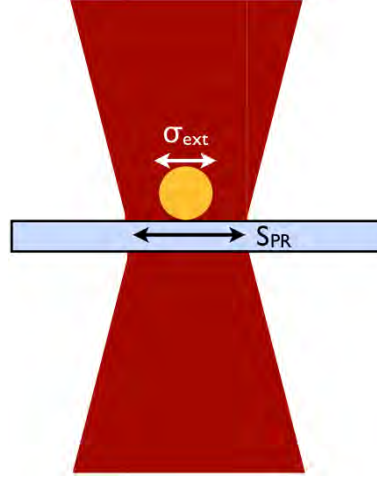


Figure III.1 – Nanoparticule de section efficace d’extinction σ_{ext} éclairée par un faisceau laser focalisé sur une surface S_{PR} .

$$T \simeq (1 - \frac{\sigma_{ext}}{S_{PR}})T_0 \quad (\text{III.1})$$

où T_0 est la transmission en l’absence de nanoparticule. Cette formule nous permet d’estimer le changement de transmission relatif induit par la présence du nano-objet dans la tache focale :

$$\frac{\Delta T}{T_0} \simeq (\frac{\sigma_{ext}}{S_{PR}}) \quad (\text{III.2})$$

Pour une nanoparticule d’or sphérique, la section efficace d’extinction σ_{ext} à la résonance plasmon de surface est de quelques centaines de nm^2 pour un diamètre D de 20 nm et décroît à quelques nm^2 pour un diamètre de 5 nm. A la limite de diffraction, la largeur totale à mi-hauteur a d’un faisceau laser focalisé arrivant sur l’échantillon est donnée par :

$$a = \frac{0.515 \lambda}{NA} \quad (\text{III.3})$$

où NA est l’ouverture numérique de l’objectif de microscope et λ la longueur d’onde du faisceau laser. La surface de la tache focale est $S_{PR} = \pi a^2/4$. Pour un faisceau laser de longueur d’onde 520 nm focalisé à la limite de diffraction par un objectif de microscope d’ouverture numérique

NA=0.8 (nos conditions expérimentales), le changement relatif de transmission sera donc de l'ordre de 10^{-3} pour $D = 20$ nm et de 10^{-5} pour $D = 5$ nm.

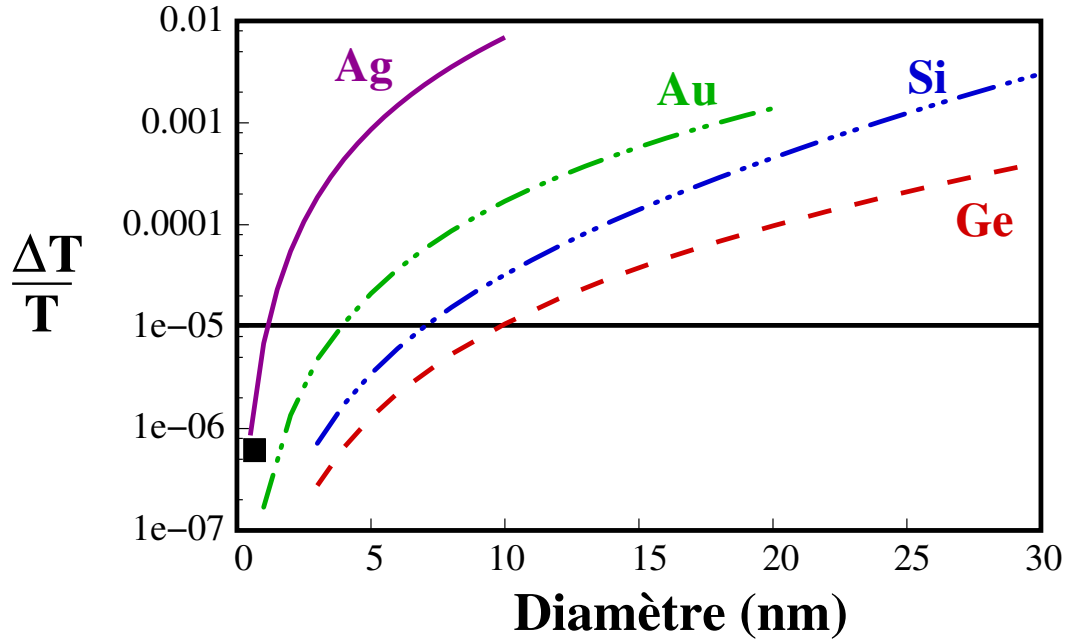


Figure III.2 – Changements de transmission pour des nano-sphères de différents matériaux et de différentes tailles. Les calculs des sections efficaces d'extinction ont été réalisés en utilisant la théorie de Mie. Le changement de transmission associé à chaque nano-sphère suppose que le faisceau laser est focalisé à la limite de diffraction pour chaque longueur d'onde (360 nm pour l'argent, 520 nm pour l'or, 365 nm pour le silicium et 564 nm pour le germanium). Le carré correspond au niveau de sensibilité atteint récemment sur la détection de molécules individuelles [145, 146]. Le trait horizontal correspond à la limite de détection de notre dispositif expérimental dans les conditions d'utilisation décrites pour la figure (III.3).

Pour aller plus loin, j'ai calculé le changement relatif de transmission de nanosphères de différents matériaux. Les valeurs des sections efficaces ont été calculées à 360 nm pour les nanosphères d'argent, 520 nm pour celles en or, 365 nm pour celles en silicium et 564 nm pour celles en germanium. Sur la figure (III.2), les changements de transmission ont été déterminés en considérant que le faisceau incident était toujours focalisé à la limite de diffraction par un objectif de microscope d'ouverture numérique NA=0.8. Récemment, deux expériences développées par M. Orrit et V. Sandoghdar ont permis de détecter des molécules individuelles ayant des sections efficaces voisines du centième de nm^2 [145–147]. J'ai représenté ces mesures par un carré noir sur la figure (III.2) pour montrer les meilleures sensibilités atteintes aujourd'hui.

Les changements d'intensité induits par les nanoparticules métalliques qui nous intéressent sont donc plusieurs ordres de grandeur plus faibles que les fluctuations d'intensité de notre source laser ($\simeq 1\%$) et un système très efficace de réjection du bruit doit donc être mis au point. Les systèmes de détection que nous avons mis en place sont fondés sur une détection

synchrone du changement d'intensité du faisceau lumineux transmis. Cela requiert donc que le signal optique recherché soit modulé périodiquement. Nous verrons que la technique de modulation de position repose sur une modulation de la transmission du faisceau laser induite par le déplacement périodique d'un nano-objet dans la tache focale du laser. La détection photothermique de nano-objets individuels repose sur la modulation périodique de l'indice du milieu entourant la nanoparticule consécutive à l'augmentation locale de température induite par l'absorption d'un faisceau modulé.

2 Spectroscopie par modulation de position

2.1 Principe de la méthode

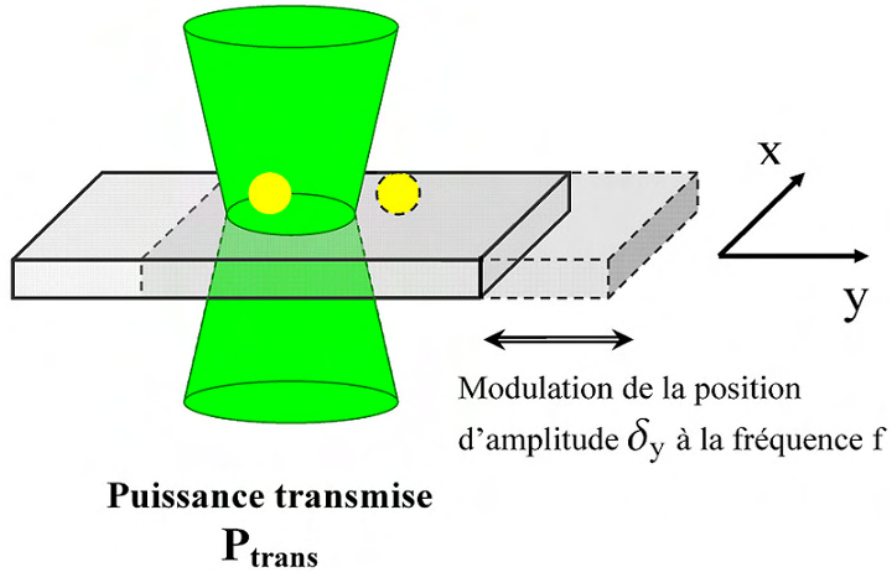


Figure III.3 – Principe de la méthode de modulation spatiale pour détecter et mesurer l'absorption de nano-objets individuels.

Le principe de cette technique repose sur une modulation périodique de la position d'un nano-objet dans la tache focale d'un laser (figure (III.3)). Celui-ci induit une modulation périodique de la transmission du faisceau laser directement proportionnelle à la section efficace d'extinction du nano-objet éclairé. Nous allons calculer le changement relatif de transmission induit par ce déplacement périodique. Pour relier la puissance mesurée à la section efficace d'extinction σ_{ext} d'une nanoparticule, écrivons la puissance transmise P_{trans} lorsqu'un faisceau laser

Chapitre III. Spectroscopies optiques de nano-objets métalliques individuels : mise en Œuvre expérimentale

d'intensité I est focalisé en un point (x_0, y_0) où se situe une nanoparticule de faible dimension comparée à la taille du faisceau :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext} I(x_0, y_0) \quad (\text{III.4})$$

où P_{inc} est la puissance du faisceau incident.

Si la position de la nanoparticule est modulée à une fréquence f dans la direction (Oy) avec une amplitude δ_y , la puissance transmise à un instant t s'écrit :

$$P_{trans} = P_{inc} - \sigma_{ext} I(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)) \quad (\text{III.5})$$

Lorsque l'amplitude de modulation δ_y est plus faible que le diamètre de la tache focale, un développement limité au second ordre de l'équation (III.5) donne :

$$\begin{aligned} P_{trans} \approx P_{inc} & - \sigma_{ext} I(x_0, y_0) - \sigma_{ext} \left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y \sin(2\pi ft) \\ & - \frac{1}{2} \sigma_{ext} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{(x_0, y_0)} \delta_y^2 \sin^2(2\pi ft) \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

Le changement de transmission relatif $(P_{trans} - P_{inc})/P_{inc}$ à la fréquence de modulation ou à la fréquence double permet donc d'accéder directement à la valeur de la section efficace d'extinction d'une nanoparticule dès lors que le profil de l'intensité et ses dérivées première et seconde dans la direction de modulation sont connues. De plus, l'amplitude du signal obtenu grâce à cette méthode est d'autant plus grande que :

- les dérivées du profil spatial de l'intensité seront importantes et donc que le faisceau incident sera focalisé
- l'amplitude de modulation δ_y sera élevée dans la mesure où celle-ci reste faible par rapport à la taille du faisceau focalisé

2.2 Réalisation pratique

La figure (III.4) présente le dispositif expérimental que nous avons développé pour mesurer la section efficace d'extinction de nanoparticules de faibles dimensions. La source laser est un

III.2 Spectroscopie par modulation de position

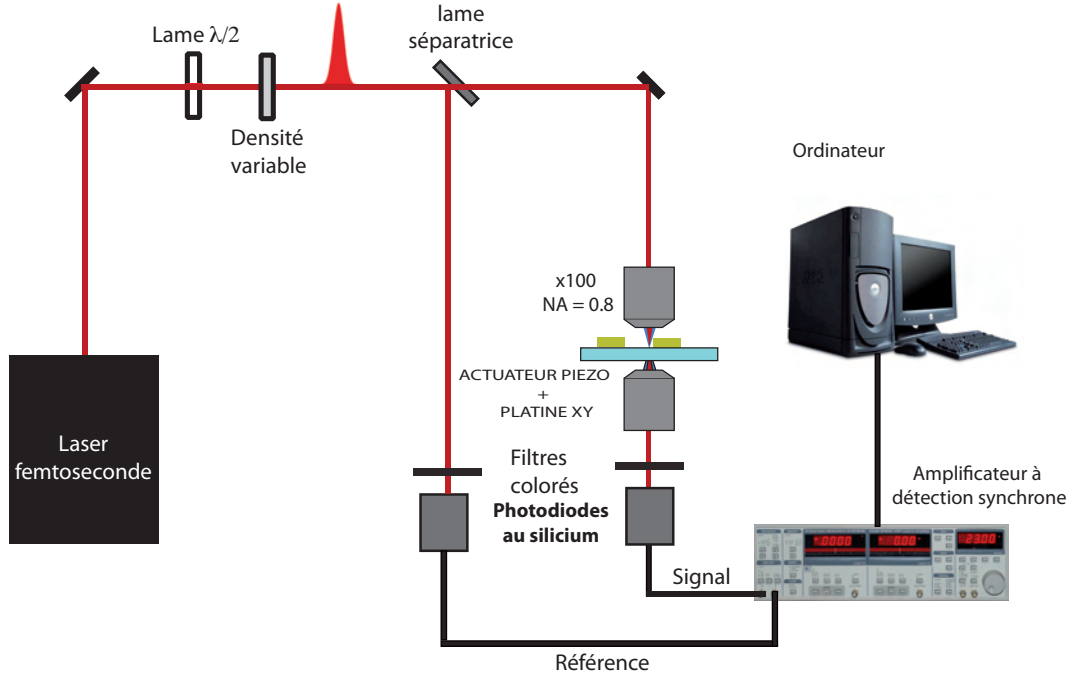


Figure III.4 – *Dispositif expérimental de spectroscopie de modulation spatiale.*

laser Titane : Saphir femtoseconde Chaméléon Ultra II (Coherent). La longueur d'onde d'émission peut être choisie sur un domaine spectral allant de 680 nm à 1080 nm. L'utilisation d'un module de doublage et de triplage de fréquences nous permet de balayer l'ensemble des longueurs d'onde allant de 227 nm à 1080 nm avec seulement un trou dans la région 540 nm - 680 nm. Cette source laser permet donc d'acquérir des spectres d'extinction de nanoparticules métalliques présentant une résonance plasmon de surface pouvant aller du proche ultra-violet (nanoparticules d'aluminium ou d'argent) au proche infra-rouge (nanoparticules d'or notamment). Le faisceau laser est focalisé par un objectif de microscope x100 d'ouverture numérique NA=0.8. Pour l'étude d'objets anisotropes, la polarisation du faisceau incident est contrôlée par une lame demi-onde. La position de l'échantillon est modulée à l'aide d'un actuateur piézo-électrique fixé à une platine de nano-positionnement qui permet de déplacer l'échantillon sur une aire de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ avec une précision de 0.3 nm. La résonance mécanique de cette platine étant située à 1.5 kHz lorsque l'actuateur et le porte-échantillon sont fixés dessus, nous avons modulé la position spatiale de l'échantillon avec l'actuateur à une fréquence de 500 Hz. La puissance lumineuse transmise par l'échantillon est alors collectée par un objectif de microscope jumeau de l'objectif de focalisation (grandissement x100 et ouverture numérique NA=0.8).

La modulation de la transmission du faisceau incident par le déplacement périodique de l'échantillon à une fréquence f est détectée par une *détection différentielle synchrone*. Pour la

Chapitre III. Spectroscopies optiques de nano-objets métalliques individuels : mise en Œuvre expérimentale

détection différentielle, une partie du faisceau laser est prélevée avant l'échantillon et constitue le faisceau référence dont la puissance est mesurée par une photodiode au silicium S1336-5BK (Hamamatsu) puis soustraite à la puissance transmise à travers l'échantillon mesurée par une autre photodiode jumelle de la première. Le bruit du laser affectant de la même façon les deux faisceaux (référence et signal), on en élimine une grande partie¹. La détection synchrone consiste à moduler la transmission du faisceau en déplaçant le nano-objet étudié dans le faisceau laser focalisé à une fréquence f donnée par un actuateur piézo-électrique (figure (III.3)). Le signal cherché est donc modulé à cette même fréquence et peut être mesuré en utilisant un amplificateur à détection synchrone. Celui-ci permet de mesurer la composante du signal à la fréquence de modulation f ou à la fréquence double $2f$. Après normalisation, la grandeur expérimentale à laquelle nous accédons est donc la composante de fréquence f ou $2f$ de la variation relative de transmission $\Delta T/T$:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{P_{trans} - P_{inc}}{P_{inc}} \quad (\text{III.7})$$

Le bruit du laser étant réparti sur de nombreuses fréquences, le fort filtrage du signal permet d'éliminer le bruit situé dans d'autres domaines du spectre. Nous avons mesuré avec l'amplificateur à détection synchrone le bruit total de notre dispositif (laser et électronique) afin d'en estimer la sensibilité.

En modulant le faisceau laser avec un hacheur optique à la fréquence de 1.5 kHz², la densité spectrale de bruit mesurée est $\sigma_v = 0.31 \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ pour une tension $V = 20.8 \text{ mV}$ sans utiliser le faisceau référence. Le filtre passe-bas utilisé par l'amplificateur à détection synchrone est caractérisé par une pente de 24 dB/octave ce qui correspond, selon les spécifications, à une bande équivalente de bruit de largeur $B = 5/(64T)$ où T est le temps d'intégration ($T = 100 \text{ ms}$). Le niveau de bruit de notre dispositif défini par

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\sigma_v B}{V} \quad (\text{III.8})$$

peut donc être estimée à $1.17 \cdot 10^{-5}$. Lorsqu'on effectue cette mesure avec la détection différentielle, une densité spectrale de bruit de $0.22 \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$ a été trouvée, correspondant à une

1. L'équilibrage des deux photodiodes est réalisé au préalable en minimisant la différence entre les photodiodes signal et référence lorsque les deux faisceaux sont modulés avec un hacheur optique ayant la même fréquence que l'actuateur.

2. fréquence maximale de notre actuateur piezo.

sensibilité de $0.83 \cdot 10^{-5}$. Sur la la figure (III.2), un trait horizontal continu représente notre limite de sensibilité (environ 10^{-5}) et permet d'identifier les nano-systèmes que l'on peut étudier avec notre dispositif.

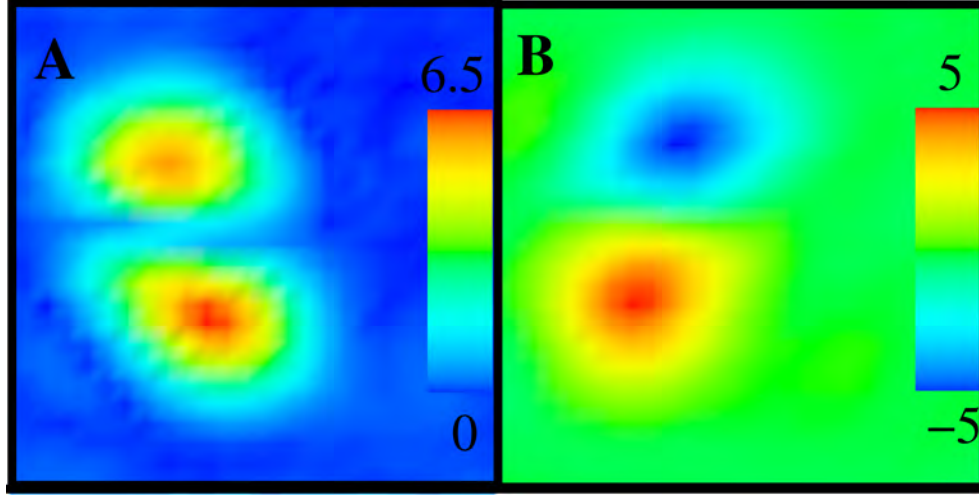


Figure III.5 – Détection à $\lambda = 500$ nm d'une nano-sphère d'or de 11 nm de diamètre déposée sur un substrat de verre. L'échelle sur la figure correspond au changement relatif de transmission exprimé en 10^{-4} . (a) $|\Delta T/T|$ et (b) $\Delta T/T$ détectés à f sur une région de $2.5 \mu\text{m} \cdot 2.5 \mu\text{m}$.

La figure (III.5) présente un résultat obtenu à $\lambda = 500$ nm sur une zone de $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ d'un échantillon de nano-sphères d'or déposées sur un substrat de verre. L'amplitude de modulation a été fixée à 350 nm et la largeur totale à mi-hauteur du faisceau incident focalisé de longueur d'onde $\lambda = 500$ nm est voisine de 340 nm. La puissance d'excitation incidente est de $120 \mu\text{W}$. La carte du changement relatif de transmission a été obtenue en prenant des pas de 100 nm et en moyennant le signal pendant 100 ms en chaque point. Les amplitudes de $\Delta T/T$ mesurées à la fréquence de modulation ($f = 600$ Hz) montrent un signal correspondant aux nano-sphères d'or³. L'amplitude du signal est voisine de 10^{-3} en accord avec celle calculée à partir de l'équation III.7⁴.

Cette technique permet d'analyser sur des nano-objets individuels l'impact de la réduction de la taille sur leurs propriétés optiques. Or, le confinement modifie également la dynamique ultrarapide et les mécanismes de retour à l'équilibre d'un nano-système métallique. Dans la suite, je présente le montage que nous avons développé afin d'étudier spécifiquement la dynamique électronique et vibrationnelle ultrarapide de nano-objets individuels.

3. Afin de confirmer que les nanoparticules métalliques sont à l'origine des signaux détectés, on cartographie la même zone en changeant la longueur d'onde du faisceau laser.

4. Pour s'assurer que nous étudions des nanoparticules individuelles, nous avons réalisé des histogrammes des signaux. L'obtention d'une distribution monodisperse nous a permis de confirmer que les nanosphères sont isolées sur la surface.

3 Spectroscopie pompe-sonde femtoseconde de nano-objets individuels

3.1 Principe

La description précise d'une dynamique nécessite tout d'abord de l'initier en portant le système hors-équilibre. Elle exige ensuite de prendre à des instants précis des mesures de façon à pouvoir reconstituer l'évolution du système. Pour ce faire, il est nécessaire de disposer d'un instrument dont le temps de pose est suffisamment court par rapport aux temps caractéristiques des phénomènes étudiés. De plus, il faut pouvoir synchroniser précisément la mise hors-équilibre du système et la mesure.

Les temps caractéristiques des mécanismes impliqués dans la dynamique électronique et vibrationnelle des milieux métalliques varient entre quelques femtosecondes (temps de cohérence de l'oscillation plasmon) et quelques dizaines ou centaines de picosecondes (période des oscillations acoustiques, thermalisation avec l'environnement)⁵. Aujourd'hui, les composants électroniques ne permettent pas d'atteindre une résolution temporelle aussi faible. En revanche, les sources lasers impulsionsnelles délivrent dans le visible des impulsions dont la durée peut atteindre quelques femtosecondes et sont donc des outils appropriés pour ces études.

La méthode consiste à utiliser deux impulsions optiques ultracourtes dont le délai temporel est ajusté en utilisant une *conversion temps-espace*. Afin d'obtenir un retard $\tau = 1$ picoseconde, on rallonge le chemin optique d'une impulsion lumineuse d'une longueur $l = c \times \tau = 3 \mu m$. Ainsi, en maîtrisant une longueur de l'ordre du micromètre, on peut contrôler un retard de l'ordre de la picoseconde. Récemment, la possibilité de synchroniser deux sources lasers ayant des cadences de répétition légèrement différentes a également permis de contrôler le décalage temporel entre deux impulsions [148].

Le principe de la technique pompe-sonde est illustré sur la figure (III.6). Le système est éclairé par deux impulsions décalées de τ . Il est porté hors-équilibre par l'absorption d'une première impulsion laser intense, appelée impulsion pompe, dont l'absorption initie la dynamique de l'objet. Ensuite, la seconde impulsion arrive avec un retard contrôlé et sonde l'évolution des propriétés optiques (transmission dans ce cas) lors du retour à l'équilibre du système. La mesure de la transmission de l'impulsion sonde permet alors de mesurer la réponse du système à un instant τ après que celui-ci ait été porté hors-équilibre [149]⁶. En changeant le retard τ

5. Les temps caractéristiques des mécanismes impliqués dans la dynamique électronique et vibrationnelle des milieux métalliques sont détaillés dans le chapitre 5.

6. De façon plus précise, on peut montrer que le signal mesuré par la sonde est la convolution entre la réponse impulsionsnelle du système et la corrélation croisée entre les impulsions de pompe et de sonde. Cette dernière

III.3 Spectroscopie pompe-sonde femtoseconde de nano-objets individuels

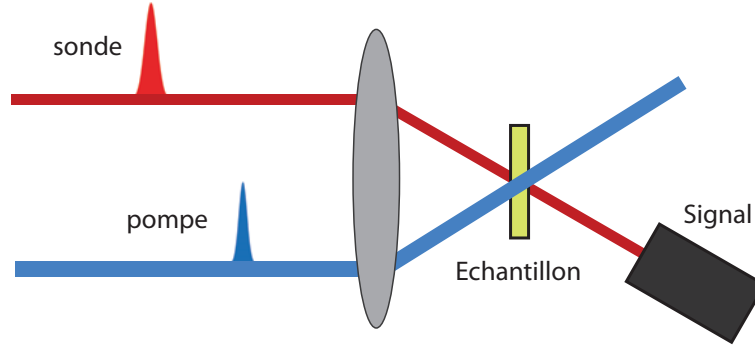


Figure III.6 – *Principe d'une expérience pompe-sonde.*

entre la pompe et la sonde, on peut reconstituer la dynamique d'un objet porté hors-équilibre par l'impulsion pompe.

Lorsqu'on excite un nano-objet par une impulsion laser, l'absorption de l'impulsion modifie la distribution électronique et donc les propriétés optiques du système étudié. Ainsi, suivre l'évolution des propriétés optiques permet de sonder la dynamique électronique d'un nano-objet. Lorsqu'on excite très fortement un système métallique, la dynamique de retour à l'équilibre est modifiée. Pour accéder aux propriétés intrinsèques du système, il faut donc le porter faiblement hors-équilibre : c'est le régime de faible perturbation. Lorsqu'on tient compte de la modification de la section efficace d'extinction induite par la pompe, le changement relatif de transmission du faisceau sonde peut se déduire de l'équation III.2 :

$$\frac{\Delta T}{T} \simeq -\left(\frac{\sigma_{ext}}{S_{PR}}\right)\left(\frac{\Delta\sigma_{ext}}{\sigma_{ext}}\right) \quad (\text{III.9})$$

Par rapport à l'équation III.2, un second terme intervient dans le changement de transmission. Ce dernier décrit la modification de la section efficace d'extinction d'une nanoparticule suite à l'absorption de l'impulsion pompe. Ce terme peut être estimé à partir de mesures réalisées sur des ensembles de nanoparticules [150, 151]. En régime de faible perturbation, il est typiquement voisin de quelques 10^{-3} - 10^{-4} . On constate donc que les niveaux de signaux que l'on doit détecter sont plus faibles que la limite estimée dans la partie précédente et exigent d'améliorer la sensibilité du dispositif.

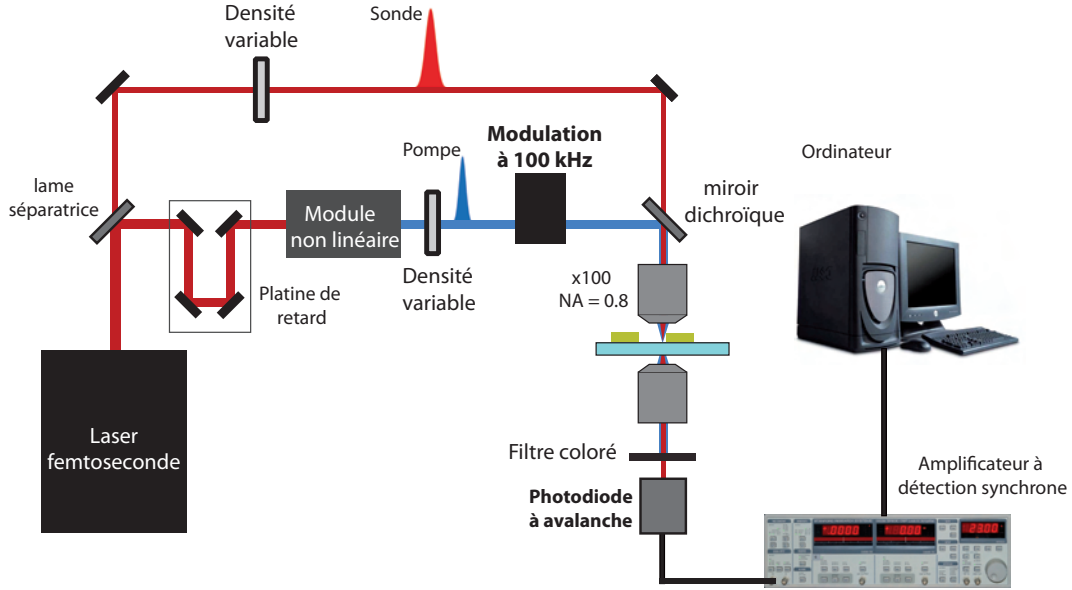


Figure III.7 – Dispositif expérimental pompe-sonde.

3.2 Dispositif expérimental

La figure (III.7) présente notre dispositif. Il couple un montage pompe-sonde classique avec un microscope optique. Sa particularité est de moduler le faisceau pompe à haute fréquence pour augmenter le rapport signal sur bruit. La source laser femtoseconde utilisée pour cette expérience est la même que celle présentée dans la section (2.2) de ce chapitre. Le train d'impulsions est séparé en deux par une lame semi-réfléchissante pour obtenir les faisceaux pompe et sonde. Le retard entre les deux impulsions est réglé par un coin de cube monté sur une platine de translation mécanique sur lequel se réfléchit un des faisceaux. Le moteur pas à pas qui l'actionne permet une translation minimale $d = 0.125 \mu\text{m}$ correspondant à un retard de $2d/c = 0.83 \text{ fs}$. La platine utilisée expérimentalement permet de parcourir une plage temporelle maximale de 2 ns. Notons que la résolution temporelle ne sera pas limitée par la précision de la platine mais par la durée relativement importante des impulsions (120 fs à 800 nm).

Le choix de la longueur d'onde de sonde est crucial et dépend du mécanisme que l'on souhaite étudier et de l'objet. Pour étudier des objets individuels, les faisceaux pompe et sonde sont superposés puis focalisés dans un objectif de microscope de grandissement x100 et d'ouverture numérique $\text{NA}=0.8$. Cela implique que nous ne pourrions pas les séparer spatialement en sortie de microscope. Dans nos expériences, nous avons toujours travaillé avec deux couleurs différentes. Le doublage de fréquence est effectué dans un cristal de borate de baryum (BBO). Après

détermine la résolution temporelle du dispositif.

III.3 Spectroscopie pompe-sonde femtoseconde de nano-objets individuels

génération de seconde harmonique, les polarisations des deux faisceaux sont orthogonales. Ces dernières peuvent être modifiées grâce à des lames demi-ondes. Avant de superposer les deux faisceaux à l'aide d'un miroir dichroïque, des densités variables permettent de régler précisément leur puissance de façon indépendante et le faisceau pompe est modulé à haute cadence (100 kHz) grâce à un modulateur acousto-optique. En sortie de microscope, un objectif jumeau collecte le faisceau transmis. Des filtres colorés transmettant uniquement la longueur d'onde de sonde permettent de séparer les deux trains d'impulsion pompe et sonde. Finalement, le faisceau sonde est focalisé par une lentille sur une photodiode à avalanche C5331-01 (Hamamatsu). Celle-ci est reliée à un amplificateur à détection synchrone qui extrait la composante du signal à la fréquence de modulation imposée par le module acousto-optique.

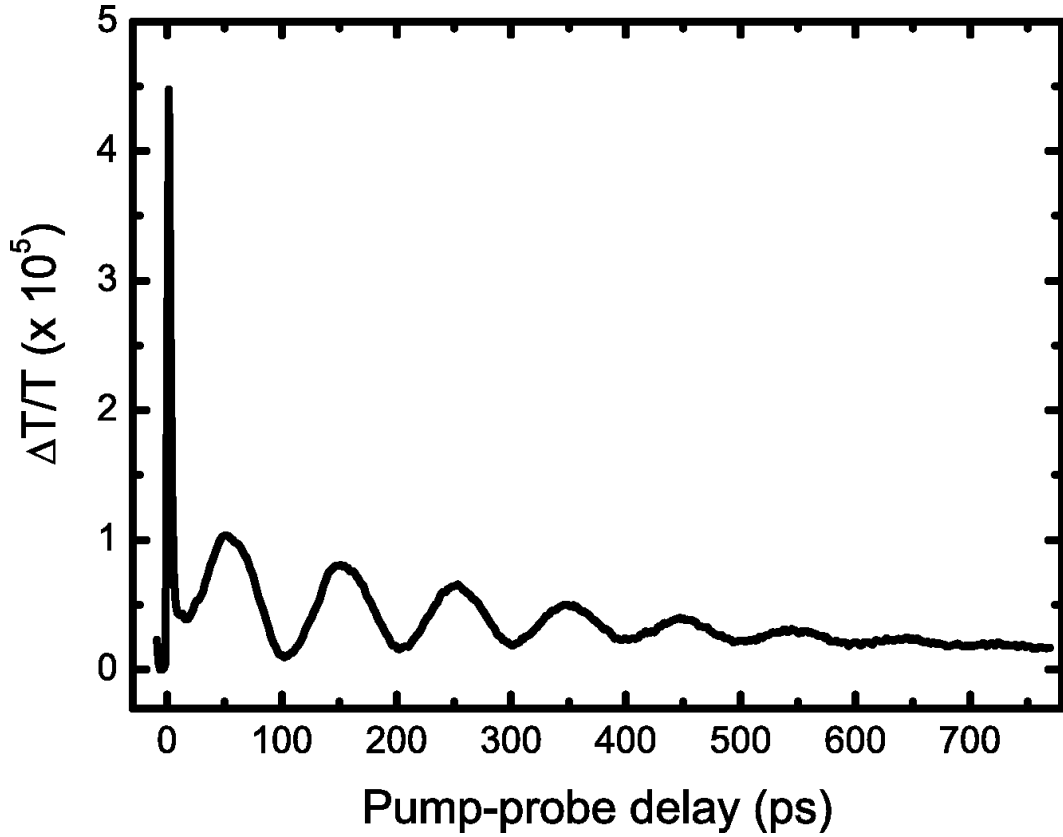


Figure III.8 – *Changement relatif de transmission obtenu sur un nano-anneau d'or individuel de 120 nm de diamètre extérieur et 60 nm de diamètre intérieur. La puissance de pompe est de 300 μW à $\lambda_P=437.5$ nm et la puissance de sonde est de 5 μW à $\lambda_S=875$ nm.*

La figure (III.8) montre le changement relatif de transmission mesuré sur un anneau d'or. La puissance du faisceau pompe mesurée avant l'objectif de microscope est de 300 μW à 437.5 nm et la puissance du faisceau sonde est voisine de 5 μW à 875 nm. Cette trace temporelle a été obtenue en décalant l'impulsion sonde de 1 ps entre deux points consécutifs. Le temps

d'intégration en chaque point est de 30 ms et nous avons effectué une moyenne de $N = 40$ traces temporelles pour obtenir ce rapport signal/bruit. Ce signal qui révèle les modes acoustiques excités dans la structure est analysé dans le chapitre 5.

3.3 Bruit et limite du dispositif

Afin de déterminer le niveau de sensibilité de notre dispositif, nous avons suivi exactement la même démarche que celle des références [152, 153]. Cela nous permet de quantifier le gain obtenu en changeant notre système de détection. Nous avons considéré deux sources de bruit indépendantes qui s'ajoutent quadratiquement, à savoir le bruit électronique et le bruit optique. Le bruit optique a deux origines : le bruit du laser $\sigma_{laser} = n_{laser}P$ provenant de la fluctuation de la puissance et le bruit de photons $\sigma_{photons} = \sqrt{2BPh\nu}$ (B est la bande passante du filtre de l'amplificateur à détection synchrone, P la puissance du faisceau laser arrivant sur la photodiode à avalanche et $h\nu$ est l'énergie d'un photon). Ce dernier provient de la nature corpusculaire de la lumière⁷. Le bruit électronique a également deux composantes. La première est le bruit thermique ou bruit noir σ_{therm} qui ne dépend pas de la puissance incidente. La seconde existe seulement pour les photodiodes à avalanche et est reliée aux fluctuations statistiques des avalanches qui suivent chaque absorption de photons. Comme ce bruit provient de la détection des photons, il a les mêmes propriétés statistiques que le bruit de photons. On note σ_{shot} la somme de ce bruit et du bruit de photons : $\sigma_{shot}^2 = F \sigma_{photons}^2$ avec F un facteur correctif. Le bruit total σ_{tot} s'écrit :

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_{therm}^2 + \sigma_{shot}^2 + \sigma_{laser}^2} = \sqrt{\sigma_{therm}^2 + 2BPh\nu F + (n_{laser}P)^2} \quad (\text{III.10})$$

Nous avons réalisé des mesures en fonction de la puissance à $\lambda=800$ nm. Pour chaque puissance P (exprimée en μW), la tension V (en mV) a été mesurée avec l'amplificateur à détection synchrone en modulant le faisceau à 100 kHz. La densité spectrale de bruit notée σ_V (en $\mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$) a ensuite été mesurée sans modulation. Le bruit total de la détection σ_{tot} en $\text{pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ s'exprime alors :

$$\sigma_{tot} = \frac{\sigma_V}{V} P \times 10^{-9} \quad (\text{III.11})$$

7. Le nombre de photons émis par unité de temps par la source laser suit une distribution de Poisson. Si la source laser émet en moyenne N photons, l'écart-type sur ce nombre est égal à \sqrt{N} .

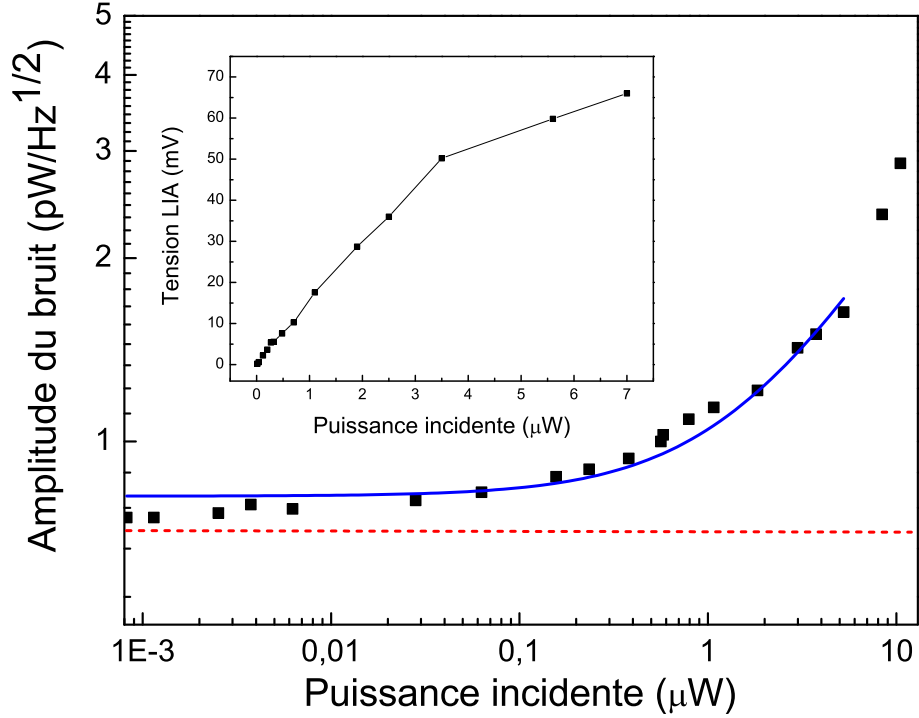


Figure III.9 – Evolution du bruit en fonction de la puissance. La courbe continue a été obtenue en ajustant l'équation (III.10) sur les mesures expérimentales. Les paramètres minimisant l'écart avec les points expérimentaux sont : $\sigma_{therm} = 0.8 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$, $n_{laser} = 0$ et $F = 2.68 \simeq 1.64^2$. Pour le calcul de la bande passante B , nous avons utilisé un temps d'intégration $T=0.03 \text{ s}$ et un filtre de pente 24 dB/octave : $B = 5/(64T) \simeq 2.6 \text{ Hz}$. L'insert correspond à la tension mesurée avec l'amplificateur à détection synchrone en fonction de la puissance incidente et permet de montrer la saturation de la photodiode à avalanche. Pour l'ajustement de l'équation (III.10), les points obtenus avec des puissances supérieures à $5 \mu\text{W}$ n'ont pas été pris en compte.

La figure (III.9) représente le niveau de bruit du dispositif en fonction de la puissance d'excitation incidente P . A faible puissance, le bruit électronique domine et une valeur constante voisine de $0.8 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ est mesurée. Cette valeur est cohérente par rapport à la spécification de la photodiode à avalanche ($0.6 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$). A plus forte puissance, le bruit optique est majoritaire. La courbe en trait continu correspond à l'ajustement de l'équation (III.10). Les paramètres obtenus pour les différentes sources de bruit sont : $\sigma_{therm} = 0.8 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$, $n_{laser} = 0$ et $F = 2.68 \simeq 1.64^2$. Dans le domaine de puissance inférieur à la saturation du détecteur, le bruit du laser n'intervient pas ($n_{laser} = 0$) et σ_{tot} évolue avec la racine carrée de la puissance. Le facteur F traduisant l'excès de bruit lié aux processus d'avalanche est voisin de 1.64^2 en accord avec les données constructeur.

Pour comparer le niveau de bruit obtenu avec cette détection à celui obtenu en 2)2) avec le même laser, nous nous sommes placés à la même longueur d'onde ($\lambda = 800$ nm), puissance d'excitation du détecteur ($P = 4 \mu\text{W}$) et paramètres pour l'amplificateur à détection synchrone ($B = 0.78$ Hz). En utilisant l'équation (III.8), nous avons trouvé : $\sigma_{tot} \simeq 10^{-6}$. L'augmentation de la fréquence de modulation a ainsi permis d'augmenter le rapport signal sur bruit d'un facteur 10.

En reprenant l'équation III.9 et en considérant que le premier terme est constant pour des nanoparticules métalliques ($(\Delta\sigma_{ext}/\sigma_{ext} \simeq 10^{-3}-10^{-4})$), nous pouvons estimer grossièrement notre limite de détection à partir des résultats présentés sur la figure (III.4). En effet, pour un niveau de sensibilité estimé à quelques 10^{-7} en moyennant plusieurs acquisitions, les nanoparticules qui peuvent être détectées sont celles dont le niveau de signal est typiquement supérieur à $10^{-3}-10^{-4}$ sur la figure (III.2). Par exemple, cela correspond à des nano-sphères d'or d'environ 20 nm de diamètre ou bien à des nanoparticules d'argent de 10 nm de diamètre.

4 Photoluminescence à deux photons

Dans le chapitre 1, nous avons vu que les nanostructures plasmoniques induisent une localisation et une exaltation du champ électrique à leur voisinage. Les mesures réalisées en extinction permettent de caractériser la résonance plasmon de surface des nanoparticules mais elles ne donnent pas accès aux variations spatiales de l'intensité à leur voisinage. Récemment, des techniques non-linéaires ont été utilisées pour imager des nanostructures d'or et d'argent. En particulier, R. Quidant et al ont montré que la photoluminescence à deux photons permettait d'obtenir des informations sur la distribution spatiale du champ électrique au voisinage de nanostructures plasmoniques (voir chapitre 4) [39]. A la fin de ma thèse, nous avons complété notre dispositif expérimental pour pouvoir détecter la photoluminescence à deux photons de nanostructures plasmoniques.

4.1 Principe de la méthode et dispositif expérimental

La figure (III.10) présente le dispositif expérimental que nous avons mis en place. Les objets sont excités par les impulsions délivrées par le laser femtoseconde. La longueur d'onde d'excitation peut être ajustée entre le proche ultraviolet et le proche infra-rouge. Pour réaliser des mesures de TPL sur des nanostructures d'or, la longueur d'onde d'excitation est ajustée au voisinage de leur résonance plasmon de surface. La polarisation du faisceau laser est contrôlée par une lame demi-onde. Le faisceau laser est ensuite focalisé par un objectif de microscope

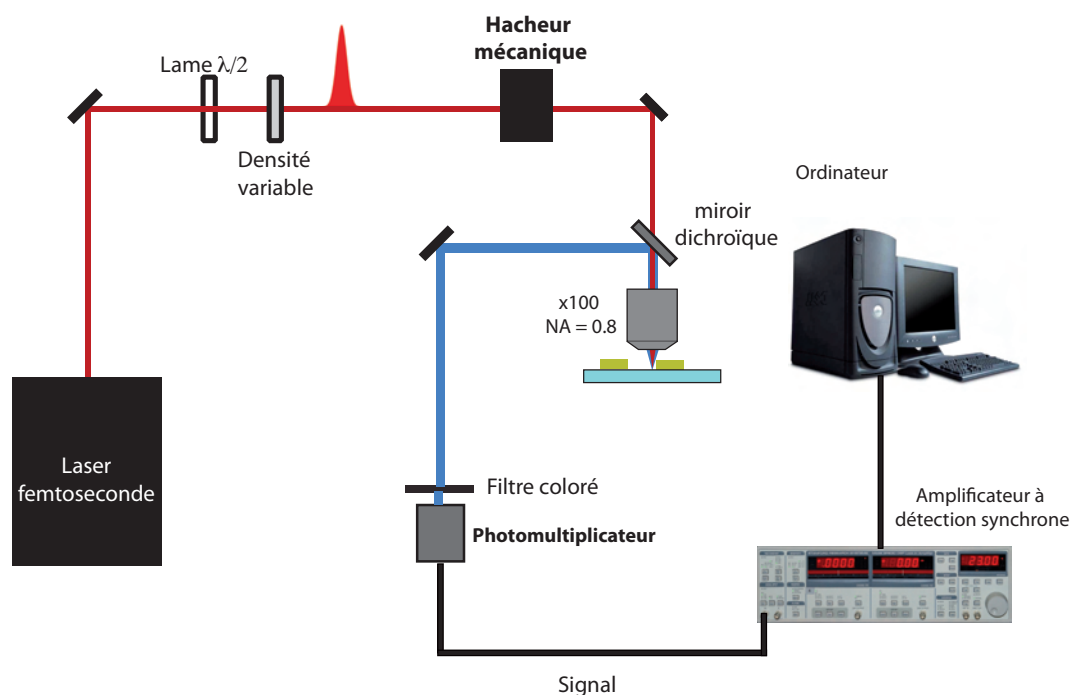


Figure III.10 – *Dispositif expérimental de photoluminescence à deux photons.*

de grandissement $\times 100$ et d'ouverture numérique $NA=0.8$. La photoluminescence à deux photons est collectée en réflexion par le même objectif de microscope puis prélevée par un miroir dichroïque. Des filtres permettent de ne garder que la TPL avant la focalisation sur un photomultiplicateur. Nous collectons l'ensemble des photons d'énergie comprise entre la fréquence d'excitation et le double de cette fréquence car le spectre de TPL mesuré dans la référence [154] montre que des photons peuvent être émis à toutes ces longueurs d'onde.

4.2 Sensibilité et niveau de signal

Pour une puissance d'excitation de $300 \mu W$, le nombre de photons obtenus est typiquement de l'ordre de 80000 coups par seconde [154]. Pour détecter des signaux aussi faibles, nous avons utilisé un photomultiplicateur analogique Hamamatsu H7422-P40 qui est protégé des sources de lumières extérieures. Avec un gain est de $3 \cdot 10^5$, le signal de photoluminescence à deux photons est voisin de 4 nA. Afin de diminuer le bruit et extraire le signal, nous avons utilisé une détection synchrone : le faisceau d'excitation est modulé à 6 kHz grâce à un hacheur optique et un amplificateur à détection synchrone mesure le signal de TPL.

La figure (III.11) présente une carte typique obtenue sur des nano-prismes d'or colloïdaux

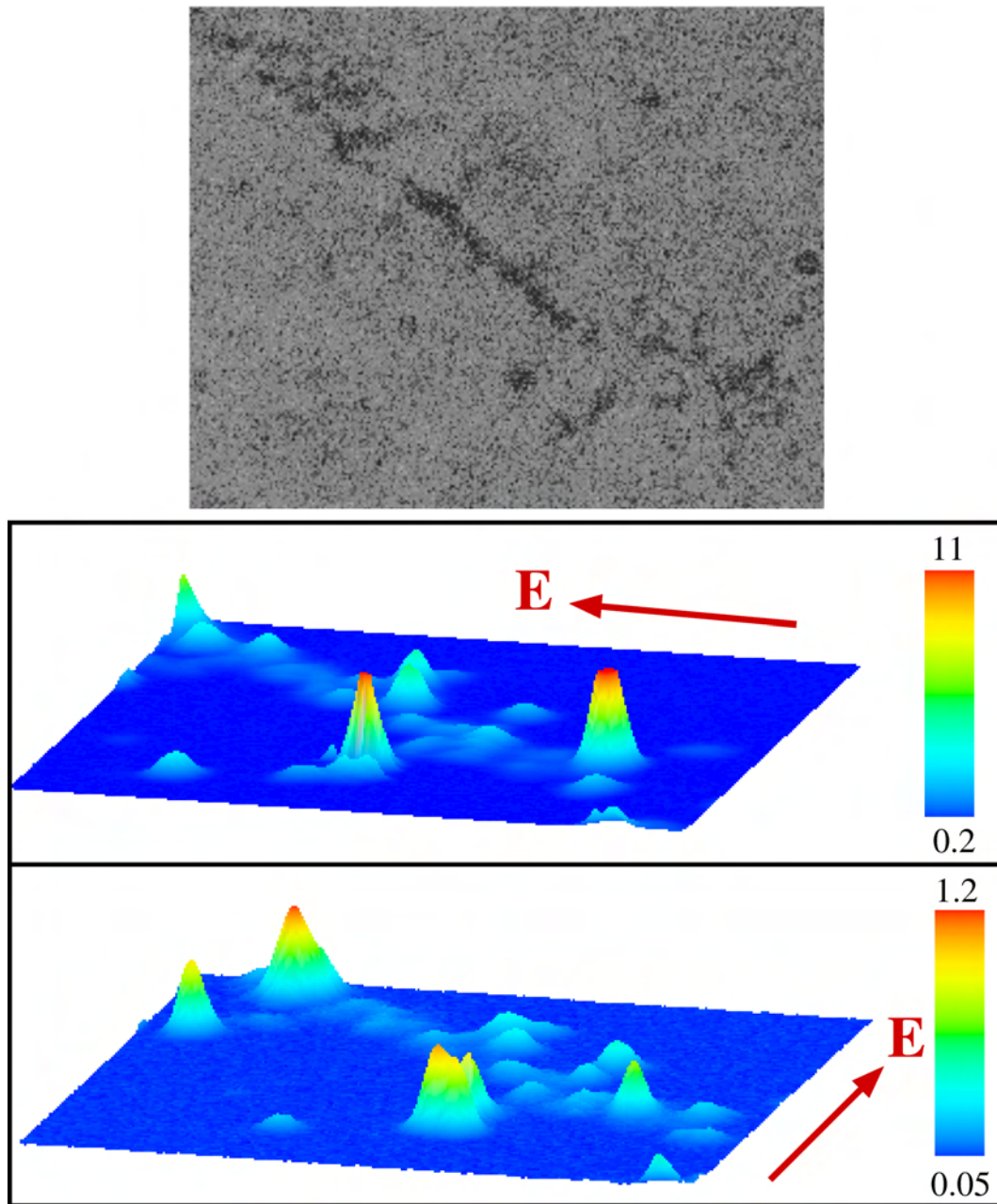


Figure III.11 – Cartographie de $20\ \mu\text{m} \cdot 20\ \mu\text{m}$ du signal de photoluminescence à deux photons obtenue sur des nano-prismes équilatéraux d'or colloïdaux de 500 nm de côté et 40 nm de hauteur (image MEB). On observe que la localisation et l'intensité du signal dépendent de la polarisation du champ incident. L'échelle utilisée est en nano-ampère et correspond au courant délivré par le photomultiplicateur avec un gain de $3 \cdot 10^5$.

de 500 nm de côté et 40 nm de hauteur⁸. Ce résultat a été obtenu en utilisant une puissance

8. Les nano-prismes d'or colloïdaux ont été synthétisés par J. Sharma et E. Dujardin au CEMES (résultats non publiés).

incidente de 1 mW à une longueur d'onde $\lambda=850$ nm focalisée par un objectif de microscope de grandissement $\times 100$ et d'ouverture numérique $NA=0.8$. Dans cette expérience, le courant maximum délivré par le photomultiplicateur sur les nanostructures est de 11 nA et le bruit est de l'ordre de 0.1 nA. La résolution spatiale des cartes de TPL est limitée par la diffraction associée au signal de TPL. Le largeur totale à mi-hauteur de la tache d'Airy associée à cette configuration est $a \simeq 280$ nm.

Cette expérience a été mise en place au cours de ma troisième année de thèse. Des résultats sont actuellement en cours d'obtention dans l'équipe. Les résultats présentés dans le chapitre 4 ont été obtenus durant un stage de deux mois à l'institut des sciences photoniques de Barcelone sous la direction de G. Baffou et R. Quidant.

Chapitre IV

Microscopie par excitation à deux photons d'une nanostructure métallique

Dans le chapitre 1, nous avons montré que l'intensité du champ électromagnétique au voisinage de nanostructures plasmoniques pouvait présenter une topographie complexe et varier fortement sur des distances sub-longueur d'onde. Nous avons également vu que des nano-objets métalliques excités à leur RPS modifiaient parfois de façon importante l'émission de fluorophores voisins (chapitre 2). Il est donc indispensable d'étudier précisément la distribution spatiale et les variations spectrales de l'intensité du champ électrique à proximité immédiate de nanoparticules métalliques.

Les techniques de champ proche basées sur l'utilisation de sondes locales [35–38] permettent d'obtenir ces informations locales avec de très bonnes résolutions spatiales (jusqu'à 20 nm aujourd'hui). Néanmoins, ces dernières sont très difficiles à mettre en œuvre et un couplage dipolaire entre la pointe de l'instrument et l'objet à étudier peut rendre l'interprétation des données quelque fois difficile [155]. Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser la microscopie de photoluminescence à deux photons (Two Photon Luminescence (TPL)). Comme toute technique de champ lointain, sa résolution spatiale est limitée par le critère de diffraction mais elle permet de mesurer directement la réponse optique des nano-objets.

Des travaux antérieurs ont déjà permis de relier la topographie de la TPL à la distribution de l'intensité de champ proche optique [39, 156–158]. Des études sur des nano-cylindres d'or colloïdaux ont également permis d'analyser les mécanismes sous-jacents à partir de la structure de bande de ces objets [154, 159, 160]. Afin d'accéder à des informations sur la distribution de l'intensité au voisinage de nanostructures plasmoniques, j'ai effectué des cartographies de TPL sur différents nano-objets. J'ai ensuite comparé ces résultats avec ceux de mesures d'extinction afin d'identifier les spécificités de la photoluminescence à deux photons [156, 161–163]. Ces comparaisons ont été réalisées sur des objets individuels afin de s'affranchir de la distribution

en taille et en forme des échantillons. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus au cours de ma seconde année de thèse durant un stage de deux mois (juin et juillet 2010) à l'institut des sciences photoniques (ICFO) de Barcelone sous la direction de G. Baffou et R. Quidant.

Tout d'abord, je vais présenter des mesures d'extinction et de photoluminescence à deux photons réalisées sur des nano-prismes et des nano-antennes d'or. Ensuite, j'analyserai les différences observées expérimentalement entre ces deux mesures sur les mêmes nano-objets à l'aide d'un modèle analytique. Finalement, je présenterai une généralisation de ce modèle permettant de calculer le signal TPL émis par les nanostructures étudiées expérimentalement.

1 Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, nous allons présenter les nano-objets étudiés. La taille, forme et configuration de ces derniers ont été choisies afin que leur RPS soit située dans la gamme spectrale de nos appareils de mesure. Ensuite, les résultats expérimentaux d'extinction et de photoluminescence à deux photons seront présentés et comparés.

1.1 Les échantillons

Les échantillons ont été fabriqués par lithographie électronique dans la salle blanche de l'ICFO par G. Baffou qui m'a montré les bases de cette méthode. Je rappelle ici succinctement les différentes étapes de ce procédé de fabrication.

Sur un substrat de verre préalablement nettoyé avec de l'alcool et de l'acétone, on dépose une fine épaisseur de résine de PMMA¹ par spin-coating. L'épaisseur de cette couche est déterminée par la quantité de résine déposée et par la vitesse de rotation du substrat. Dans notre cas, nous avons déposé 20 ml de PMMA au centre du substrat de verre et nous avons étalé la solution à 5000 tour/min. Après séchage de la résine, on grave en contraste négatif la forme des nano-objets désirés à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisés dans un MEB. Ces derniers cassent les chaînes de polymères du PMMA et les motifs gravés sont révélés en plongeant l'échantillon pendant 30 secondes dans une solution de MIBK² qui dissout les chaînes de polymères brisées. Cette réaction est finalement interrompue par le dépôt de l'échantillon dans du propanol.

Après cette étape, l'échantillon est placé dans une chambre sous vide afin de procéder au dépôt des matériaux. On commence par une fine couche de 2 nm de platine permettant

1. Le polyméthacrylate de méthyle est appelé par son acronyme PMMA.

2. La méthyl-isobutyl-cétone est appelée par son acronyme MIBK.

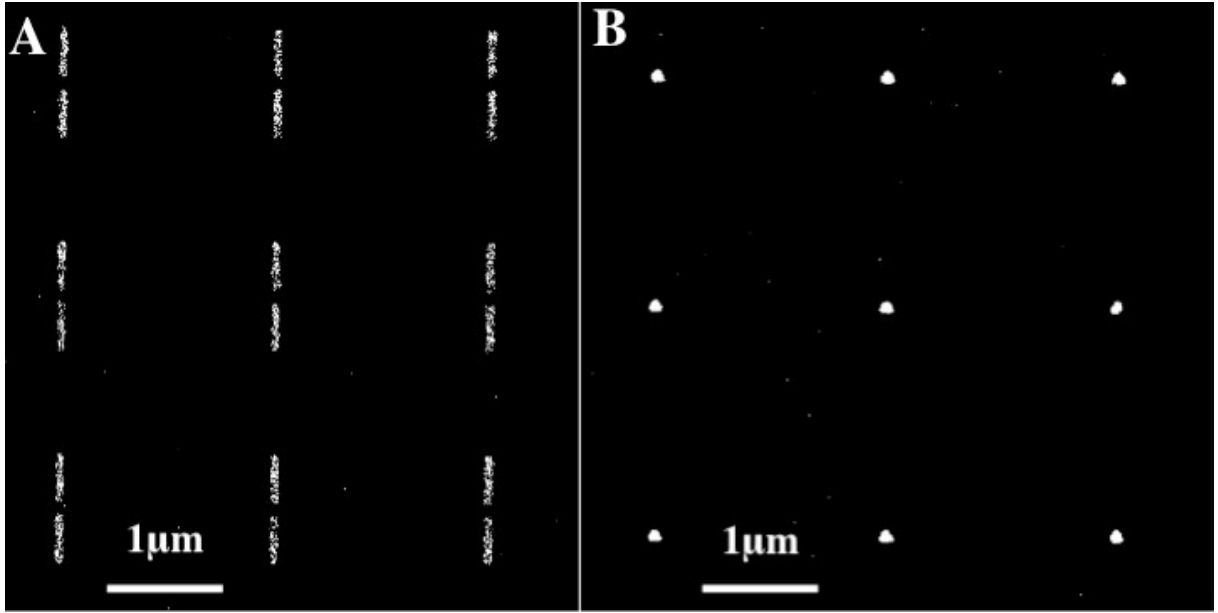


Figure IV.1 – Images de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanostructures fabriquées par lithographie électronique. (a) Nano-antennes d'or de 550 nm de longueur, 80 nm de largeur avec les deux pavés espacés de 160 nm. (b) Nano-prismes équilatéraux d'or de 150 nm de côté. La hauteur des nanostructures est de 40 nm.

d'obtenir une bonne adhésion de l'or sur le verre. Après cette étape, une couche d'or de 40 nm d'épaisseur est déposée. Finalement, à l'aide d'un révélateur capable d'éliminer sélectivement la résine de PMMA, on ne laisse sur le substrat que les zones préalablement gravées par le faisceau d'électrons.

La figure (IV.1) présente deux clichés de MEB des nanostructures que l'on va étudier dans la suite. Il s'agit de nano-prismes équilatéraux de 150 nm de côté et de nano-antennes de 550 nm de longueur, 80 nm de largeur dont les deux branches sont espacées de 160 nm. Les nanostructures sont séparées de 2 μm afin de pouvoir mesurer leur réponse optique de manière individuelle.

1.2 Spectroscopie d'extinction de nanoparticules métalliques individuelles :

Pour caractériser les propriétés optiques des nanostructures présentées sur la figure (IV.1), nous avons mesuré leur spectre d'extinction avec un microscope optique Olympus BX 51. Pour obtenir suffisamment de signal, nous avons collecté la lumière provenant d'une zone de 1.5 μm de diamètre à l'aide d'un objectif de microscope de grandissement x50 et d'ouverture numérique $\text{NA}=0.8$ couplé à une fibre optique de 100 μm de diamètre de cœur (trou confocal). Celle-ci est

reliée à un spectromètre à réseau Shamrock SR-303i qui sépare les différentes longueurs d'onde avant leur analyse par une caméra CCD Andor DV401A refroidie à -50 degrés Celsius.

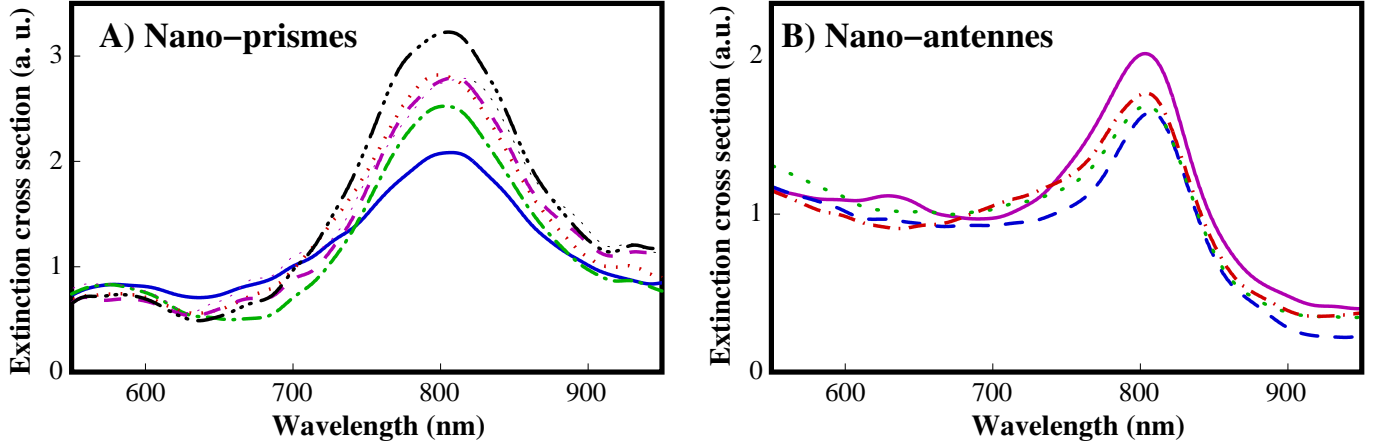


Figure IV.2 – Spectres d'extinction obtenus sur (a) 5 nano-prismes différents et (b) 4 nano-antennes différentes d'or individuels dont les images MEB sont présentées sur la figure (IV.1).

La figure (IV.2) présente les spectres d'extinction obtenus en incidence normale sur différents nano-prismes et nano-antennes d'or individuels. Pour obtenir l'extinction d'un objet notée $EXT(\lambda)$, nous avons mesuré un spectre sur la structure noté $I_{ON}(\lambda)$, un spectre à côté de la structure noté $I_{OUT}(\lambda)$ et un spectre avec la lampe d'excitation éteinte noté $I_{OFF}(\lambda)$:

$$EXT(\lambda) = \frac{I_{ON}(\lambda) - I_{OFF}(\lambda)}{I_{OUT}(\lambda) - I_{OFF}(\lambda)} . \quad (IV.1)$$

Pour chaque spectre, le gain de la CCD a été mis au minimum et nous avons utilisé un temps d'exposition de 0.25 seconde en moyennant 1000 fois le signal. Pour les nano-prismes, la polarisation a été choisie parallèle à un côté du prisme. En plus du mode dipolaire situé autour de 800 nm, on remarque un deuxième mode à 580 nm. Cette seconde résonance avait déjà été observée dans le calcul du spectre d'extinction d'un nano-prisme au chapitre 1. Il s'agirait d'après nos calculs du mode d'ordre quadrupolaire. Dans le cas des nano-antennes, la polarisation a été choisie parallèle à l'axe inter-pavé. Le mode associé au couplage entre les deux pavés est clairement visible à 800 nm. On constate que les différents objets présentent des spectres d'extinction d'allures similaires mais la position de la résonance plasmon de surface peut varier de 15 nm entre deux objets voisins.

1.3 Microscopie de photoluminescence à deux photons

1.3.1 a) Dispositif expérimental

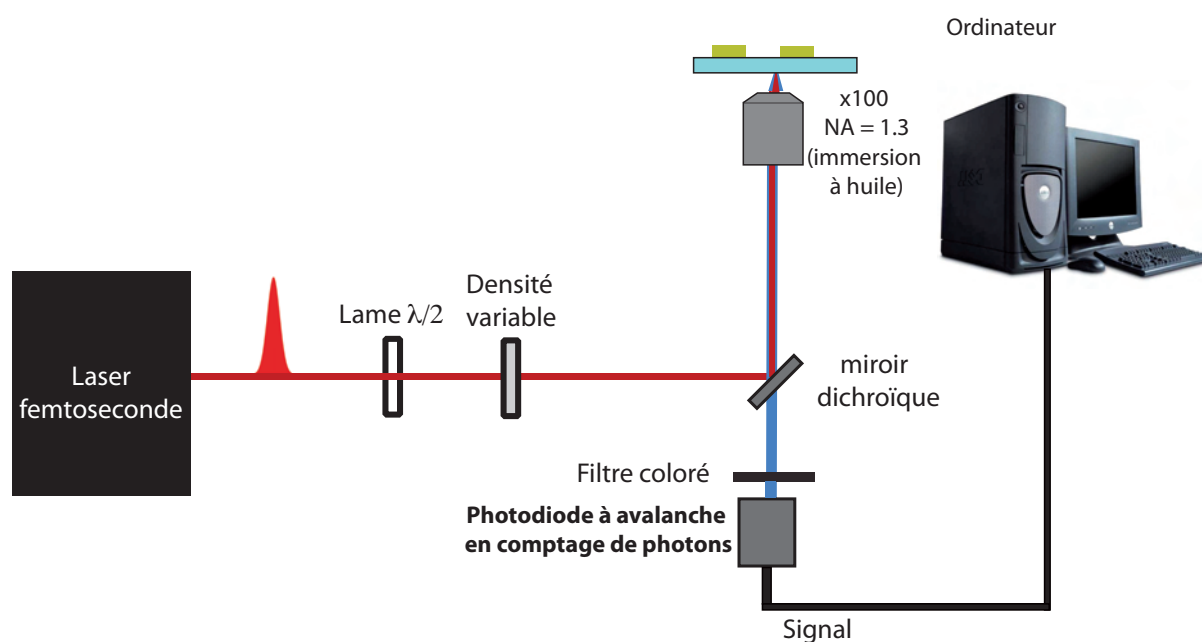


Figure IV.3 – Dispositif expérimental développé par G. Baffou à l'ICFO pour mesurer la photoluminescence à deux photons.

La figure (IV.3) présente le dispositif expérimental. Il est basé sur un laser femtoseconde Titane-Saphir Mira 900 délivrant des impulsions de 150 fs avec une cadence de répétition de 76 MHz. Celui-ci peut être accordé entre 750 nm et 850 nm. La largeur spectrale des impulsions est voisine de 10 nm. Ce faisceau laser est focalisé sur l'échantillon dans un microscope inversé par un objectif à immersion de grandissement x100 et d'ouverture numérique NA=1.3. La photoluminescence à deux photons est ensuite collectée par le même objectif puis prélevée par un miroir dichroïque. Elle est alors filtrée pour ne conserver que les photons d'énergie inférieure à deux fois l'énergie d'excitation. Finalement, le signal TPL est focalisé sur une photodiode à avalanche (APD) utilisée en mode de comptage de photons. Le signal électrique délivré par la photodiode à avalanche est ensuite envoyé vers un programme d'acquisition de type Labview développé précédemment par G. Baffou.

Afin d'obtenir une carte du signal TPL, on déplace l'échantillon grâce à une platine de translation piézo-électrique XY et on enregistre le nombre de photons émis pour chaque nouvelle position relative de l'échantillon par rapport au centre du faisceau. La puissance d'excitation moyenne est fixée à 300 μW et le temps d'acquisition en chaque point est de 20 ms. Ces

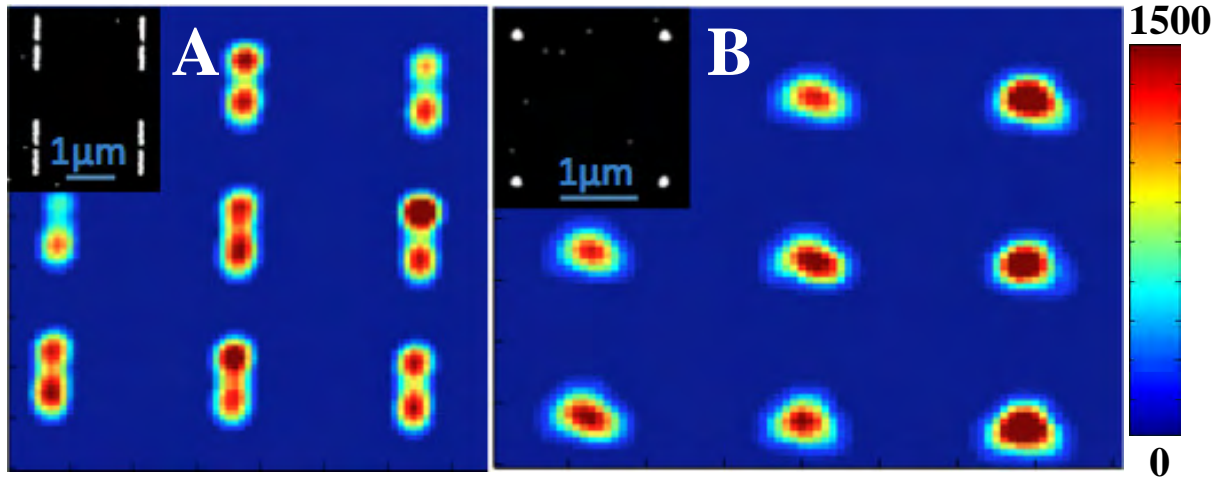


Figure IV.4 – Cartographies du signal de TPL obtenues sur (a) des nano-antennes et (b) des nano-prismes d'or à une longueur d'onde d'excitation $\lambda=822$ nm. L'échelle correspond au nombre de photons détectés par la photodiode à avalanche en 20 ms.

paramètres permettent de collecter suffisamment de photons (environ 1500 en 20 ms) pour extraire le signal du bruit sans endommager les objets. La distance entre deux points consécutifs, fixée à 50 nm dans notre cas, doit être inférieure à la moitié de la limite de diffraction afin d'obtenir une résolution suffisante.

1.3.2 b) Cartes du signal TPL de nanostructures métalliques

La figure (IV.4) présente deux cartes de TPL obtenues sur des nano-prismes et des nano-antennes d'or à la longueur d'onde $\lambda=822$ nm. Un lissage du signal expérimental a été effectué avec le programme de traitement de données développé par G. Baffou. Le caractère non-linéaire de la TPL permet, comme toutes les microscopies multiphotoniques, de fournir des images avec un gain en résolution spatiale et un bon contraste. Sur la figure (IV.4), on constate ainsi que l'intensité est localisée au voisinage des nano-antennes. Par contre, la limite de résolution de cette technique (un peu inférieure à 250 nm) ne permet pas de résoudre la forme des nano-prismes.

1.3.3 c) Spectres TPL engendrés par des nanostructures plasmoniques individuelles

Pour approfondir notre étude, nous avons enregistré des cartes de TPL pour différentes longueurs d'onde d'excitation situées autour de la résonance plasmon de surface des nanostructures. Nous avons alors pu comparer spectres TPL et spectres d'extinction enregistrés sur les

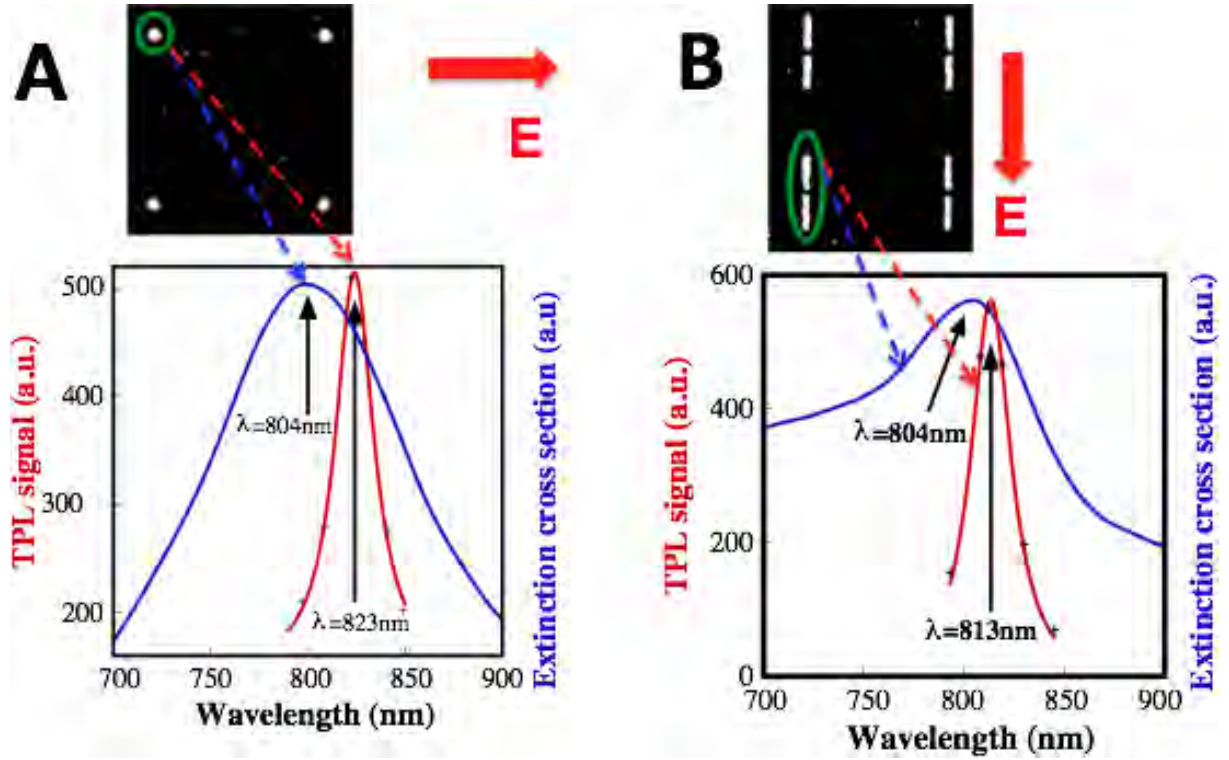


Figure IV.5 – Spectres TPL et d’extinction obtenus sur (a) un nano-prisme équilatéral d’or de 150 nm de côté et (b) une nano-antenne d’or composée de deux branches de 550 nm de longueur, de 80 nm de largeur et espacées de 160 nm. La hauteur des nanostructures est de 40 nm.

mêmes nano-objets (figure (IV.5)).

Comme nous l’avons évoqué précédemment, le nombre de photons émis en TPL varie de manière significative lorsque l’on se déplace sur le nano-objet. Il correspond à une mesure locale de la réponse optique d’une nanostructure. À l’inverse, l’extinction donne accès à la réponse optique globale d’un nano-objet. À chaque longueur d’onde, nous avons alors intégré le nombre de photons collectés sur chaque nanostructure en TPL afin de permettre une comparaison avec les mesures d’extinction. Notons que cela permet en plus de limiter l’influence des défauts de forme des objets. Nous avons veillé à travailler avec une puissance incidente constante pour les différentes longueurs d’onde car des travaux antérieurs ont montré que le nombre de photons collectés en TPL ne suit pas une loi parfaitement quadratique par rapport à la puissance d’excitation [154, 163]. Nous avons choisi une puissance d’excitation de $300 \mu\text{W}$ et le nombre de photons collectés à la résonance était voisin de 80 000 photons par seconde. Cette valeur est cohérente avec des études antérieures réalisées sur des nano-objets d’or [154].

Sur la figure (IV.5), nous avons représenté les spectres de TPL et d’extinction associés à une nano-antenne et à un nano-prisme. Cette comparaison sur le même nano-objet permet

de mettre en évidence un décalage spectral de la résonance compris entre 10 nm et 20 nm. Nous avons reproduit ces expériences sur 8 nano-prismes et 8 nano-antennes afin de vérifier l'existence de ce décalage (figure (IV.6)). Nous avons toujours trouvé une résonance du signal

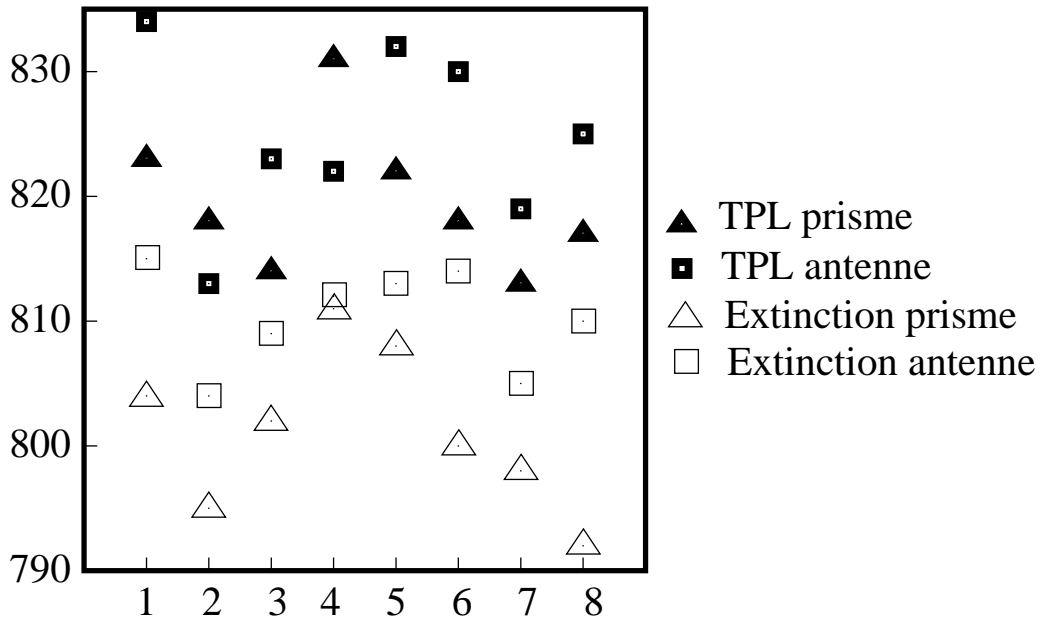


Figure IV.6 – Valeur des positions des résonances d'extinction et de photoluminescence à deux photons sur 8 nano-prismes et 8 nano-antennes d'or. La valeur moyenne du décalage spectral est de 16 nm et l'écart-type de la distribution est de 4 nm.

TPL légèrement décalée vers le rouge par rapport à celle mesurée sur le spectre d'extinction. La valeur moyenne de ce décalage est de 16 nm et l'écart type est voisin de 4 nm. Notons que les fluctuations des positions des résonances des différents nano-prismes présentées à la figure (IV.2a) sont d'amplitude comparable au décalage spectral que l'on mesure entre la TPL et l'extinction sur le même nano-prisme. Le décalage spectral trouvé est en accord avec les mesures de la référence [163] mais nous verrons que notre analyse de ce résultat est différente (voir partie 2). Finalement, nous observons que les résonances des spectres TPL sont plus fines que celles obtenues en extinction. Cette différence provient de la dépendance quadratique de la TPL par rapport au champ électrique. Expérimentalement, cela nous permet de déterminer précisément la position de la résonance sur le spectre TPL mais cela rend difficile l'obtention de signal dans les domaines de longueurs d'onde situés en dehors de la résonance.

2 Analyse comparative des signaux de diffusion et de TPL

Pour interpréter les mesures expérimentales et expliquer simplement les différences observées entre les mesures d'extinction et de photoluminescence à deux photons, nous présenterons un modèle analytique de chacun des signaux. Cela nous permettra alors d'extraire des formules simples dans le cas d'une nano-sphère d'or déposée sur une surface transparente.

2.1 Configuration étudiée

Considérons une nano-sphère d'or déposée sur un substrat de verre et éclairée par un champ électrique $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ en incidence normale (figure IV.7). On tient compte de la surface de verre en considérant un milieu homogène de permittivité diélectrique moyenne $\epsilon_{env} = (\epsilon_{glass} + 1)/2$ (où ϵ_{glass} est la permittivité du verre). Dans la suite, on choisit comme champ incident une onde plane monochromatique de pulsation ω_0 et de vecteur d'onde $k_0 = \omega_0/c$. On a alors³ :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) &= \frac{\mathbf{E}_0}{2} (e^{i(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})} + e^{-i(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})}) \\ \text{et } \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{\mathbf{E}_0}{2} (e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \delta(\omega - \omega_0) + e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \delta(\omega + \omega_0)) \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

2.2 Calcul de l'intensité diffusée

Le calcul du champ électrique résultant de l'interaction entre le champ incident et la nano-sphère est réalisé dans le cadre de l'approximation dipolaire. Pour une entité dipolaire, la condition de résonance est identique pour la diffusion et l'extinction [44]. Dans la suite, nous calculons l'intensité diffusée par la nanosphère mais les conclusions obtenues sont également valables pour son extinction.

Pour une nanoparticule de polarisabilité $\alpha(\omega)$, le dipôle induit par le champ électrique $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est caractérisé par un moment dipolaire linéaire $\mathbf{p}^{(1)}(\mathbf{R}_p = \mathbf{0}, \omega)$ défini par :

$$\mathbf{p}^{(1)}(\mathbf{0}, \omega) = \alpha(\omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{0}, \omega) \quad (\text{IV.3})$$

3. La convention pour la transformée de Fourier a été définie dans le chapitre 1 (équation (I.3)).

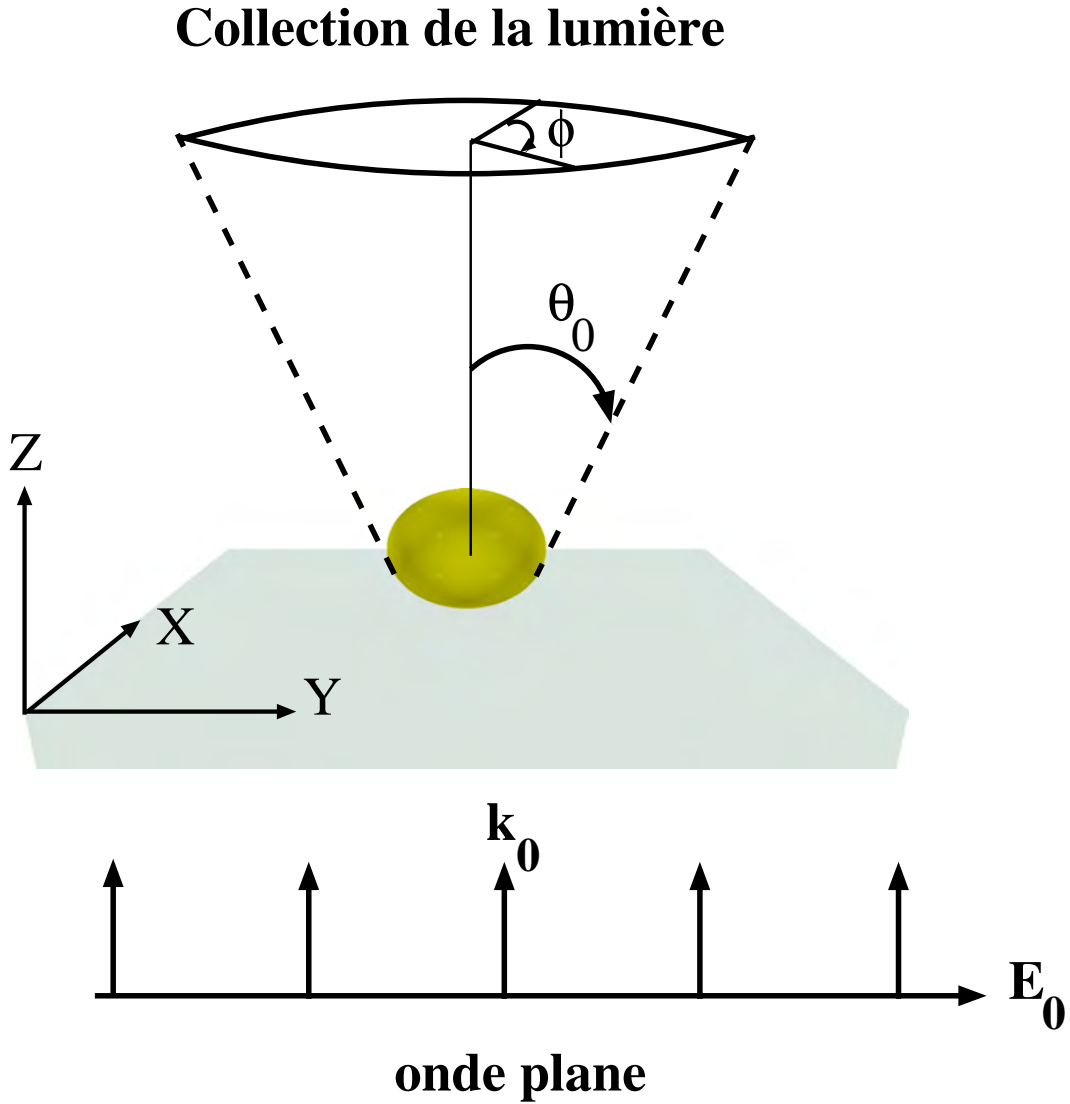


Figure IV.7 – Une nano-sphère d'or de rayon a est déposée sur un substrat de verre transparent. La nanoparticule est illuminée en incidence normale par un champ électrique $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$.

En unités c.g.s., la polarisabilité est reliée à la permittivité diélectrique de la nanoparticule d'or $\epsilon_{Au}(\omega)$ et de son environnement ϵ_{env} par :

$$\alpha(\omega) = a^3 \left\{ \frac{\epsilon_{Au}(\omega) - \epsilon_{env}}{\epsilon_{Au}(\omega) + 2\epsilon_{env}} \right\} \quad (\text{IV.4})$$

Le champ électrique émis en un point \mathbf{r} par ce dipôle oscillant s'écrit (équation (I.19)) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{0}, \omega) \cdot \mathbf{p}^{(1)}(\mathbf{0}, \omega) \quad (\text{IV.5})$$

L'expression du tenseur dyadique de Green $\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{0}, \omega)$ associé à un milieu infini est donnée par les équations (I.23) et (I.24). En champ lointain, cette expression se réduit à :

$$\mathbf{S}_0(\mathbf{r}, \mathbf{0}, \omega) = -k^2 e^{ikr} \left(\frac{\mathbf{r}\mathbf{r} - r^2 \mathbf{I}}{r^3} \right) \quad (\text{IV.6})$$

où \mathbf{I} est la matrice identité.

Le champ électrique diffusé en un point \mathbf{r} situé en zone d'onde s'écrit donc (équation (I.14)) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -k^2 e^{ikr} \left(\frac{\mathbf{r}\mathbf{r} - r^2 \mathbf{I}}{r^3} \right) \cdot \alpha(\omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{0}, \omega) \quad (\text{IV.7})$$

En supposant un champ électrique incident polarisé selon (OY), le module au carré du champ électrique diffusé est donné en coordonnées sphériques par l'équation suivante :

$$|\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2 = \frac{k^4}{r^2} |\alpha(\omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{0}, \omega)|^2 (1 - \sin^2(\theta) \sin^2(\phi)) \quad (\text{IV.8})$$

Le signal détecté expérimentalement correspond à l'intensité émise dans un angle solide déterminé par l'angle de collection θ_0 du système optique :

$$I^L(\omega_0) = \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \int_{\theta=0}^{\theta_0} d\theta r^2 \sin(\theta) \langle \mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t) \rangle \cdot \mathbf{n} \quad (\text{IV.9})$$

où $\theta_0 = \sin^{-1}(NA/n)$ avec NA l'ouverture numérique de l'objectif de microscope et n l'indice du milieu. Dans l'équation (IV.9), $\mathbf{\Pi}$ est le vecteur de Poynting et \mathbf{n} est un vecteur unitaire perpendiculaire à la surface d'intégration. En zone d'onde, la transversalité du champ électromagnétique permet de relier la valeur moyenne du vecteur de Poynting $\langle \mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t) \rangle$ à l'amplitude de Fourier du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0)$ par (unités c.g.s.) :

$$\langle \mathbf{\Pi}(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{c}{8\pi} |\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0)|^2 \mathbf{n} \quad (\text{IV.10})$$

A partir des équations (IV.8), (IV.9) et (IV.10) l'intensité diffusée par une nano-sphère de rayon a s'écrit :

$$I^L(\omega_0) = \frac{ck_0^4}{8} a^6 \left| \frac{\epsilon_{Au}(\omega) - \epsilon_{env}}{\epsilon_{Au}(\omega) + 2\epsilon_{env}} \right|^2 E_0^2 \left(\frac{4}{3} - \cos(\theta_0) - \frac{1}{3} \cos^3(\theta_0) \right)$$

Le nombre de photons collectés par seconde est obtenu en divisant l'intensité par l'énergie d'un photon $E = \hbar\omega_0$. Notons qu'on retrouve la dépendance en k_0^4 associée à la diffusion Rayleigh. On voit aussi que l'intensité de diffusion dépend du contraste entre les permittivités diélectriques de l'objet et de son environnement.

2.3 Calcul de l'intensité du signal TPL

Pour analyser les signaux TPL de nanostructures d'or, deux approches ont été récemment proposées. La première consiste à calculer le champ électrique local à la puissance quatre dans la nanostructure puis à convoluer la carte ainsi obtenue avec un profil gaussien 2D [39]. Cette méthode a permis d'obtenir un excellent accord avec les premières mesures expérimentales réalisées sur des nano-antennes d'or. Elle a permis d'expliquer l'origine de la structure modale observée dans l'image de TPL [39]. Par ailleurs, dans les diverses publications de H. Okamoto [159], une description des mécanismes élémentaires mis en jeu est présentée. Dans ce travail, un mécanisme en deux étapes a été proposé pour expliquer la dépendance en polarisation du signal de photoluminescence. L'absorption séquentielle de deux photons conduit à la création d'une paire électron-trou entre un électron situé au dessus du niveau de Fermi et un trou situé dans la bande d de l'or. La recombinaison de l'électron et du trou donne lieu à l'émission d'un photon contribuant à la photoluminescence à deux photons.

Dans notre travail, nous adoptons un modèle heuristique qui s'inspire du formalisme de la génération de seconde harmonique (Second Harmonic Generation (SHG)). Dans le cas de la SHG, le système absorbe deux photons à l'énergie ω_0 et émet un photon à l'énergie $2\omega_0$. Ce processus peut être décrit par une susceptibilité d'ordre 2. Pour la TPL, la particule absorbe également deux photons à l'énergie ω_0 mais émet un photon à l'énergie ω_f dont l'énergie est

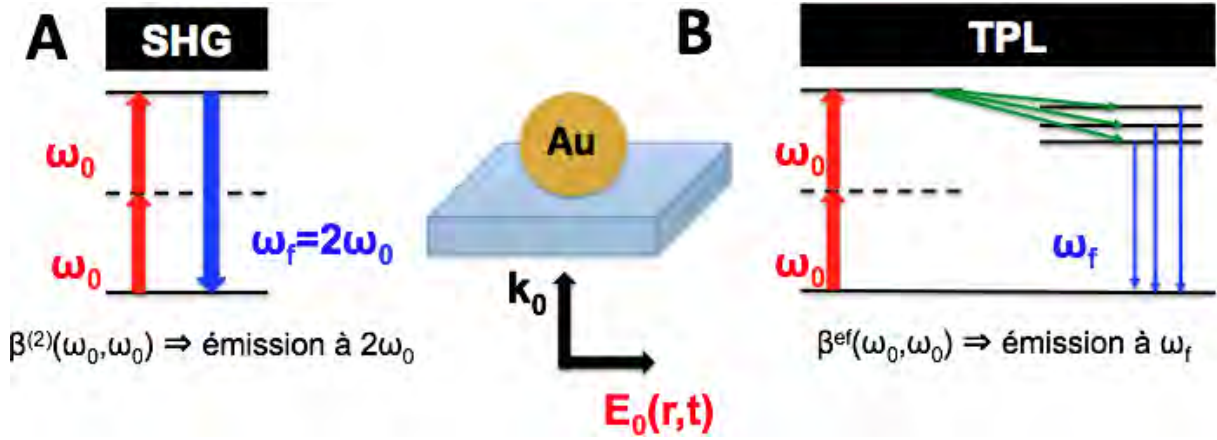


Figure IV.8 – (a) Mécanisme de génération de seconde harmonique. (b) Mécanisme de photoluminescence à deux photons.

comprise entre ω_0 et $2\omega_0$ à cause de processus de désexcitation non-radiatifs [154]⁴. Ces processus de désexcitation vont être responsables du caractère incohérent de la TPL ainsi que de l'élargissement de la bande d'émission.

Notre modèle va consister à utiliser le formalisme associé à la SHG pour calculer l'intensité de TPL. Pour ce faire, nous allons calculer le moment dipolaire non-linéaire d'ordre 2 par analogie avec celui déterminé pour la SHG en remplaçant la susceptibilité d'ordre 2 par une hyperpolarisabilité effective β^{ef} . Celle-ci est un tenseur de rang 3 décrivant la réponse du système excité par le tenseur champ électrique local $\mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega_1)\mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega_2)$. Elle contient tous les processus complexes de désexcitation non-radiative se produisant dans la structure de bande.

Le moment dipolaire non-linéaire d'ordre 2 noté $\mathbf{p}^{(2)}(\mathbf{R}_p, \omega_1, \omega_2)$ induit dans la nano-sphère par le champ électrique incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ peut alors être écrit sous la forme [57] :

$$\mathbf{p}^{(2)}(\mathbf{R}_p, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2}\beta^{ef}(\omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega_1)\mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega_2) \quad (\text{IV.11})$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega)$ est le champ électrique local dans la nano-sphère :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega) = \frac{3\epsilon_{env}}{\epsilon_{Au}(\omega) + 2\epsilon_{env}}\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_p, \omega) \quad (\text{IV.12})$$

4. L'absorption séquentielle des deux photons proposée dans la référence [159] implique que les photons de TPL ont une énergie supérieure à la transition interbande d-sp de l'or (~ 2.4 eV). Néanmoins, le spectre de TPL mesuré dans la référence [154] montre que des émissions ont lieu à des énergies inférieures, ce qui impliquerait que certains mécanismes de TPL se fassent par excitation à deux photons des électrons de conduction.

Chapitre IV. Microscopie par excitation à deux photons d'une nanostructure métallique

A partir des équations (IV.11) et (IV.12), on remarque bien sûr que l'excitation de plasmon de surface dans la particule d'or qui exalte le champ électrique local affectera aussi l'amplitude du dipôle non-linéaire.

Pour calculer le moment dipolaire non-linéaire $\mathbf{p}^{(2)}(\mathbf{R}_p, \omega_1, \omega_2)$, il est nécessaire de connaître la symétrie du tenseur de rang (3) $\beta(\omega_1, \omega_2)$. Bien que les dipôles non-linéaires induits puissent avoir différentes orientations a priori, la résultante de toutes ces contributions doit vérifier les propriétés de symétrie de l'objet considéré. Ce principe est à la base de l'utilisation de la théorie des groupes en physique moléculaire. Dans le cas d'une sphère posée sur une surface (figure (IV.7)), le groupe de symétrie du système est $c_{\infty, v}$. Dans cette symétrie, les seules composantes non nulles de β sont [84] :

$$\begin{aligned}\beta_{//}^{ef} &= \beta_{xxz} = \beta_{yyz}^{ef} = \beta_{zzx}^{ef} = \beta_{yzy}^{ef} = \beta_{zxx}^{ef} = \beta_{zyy}^{ef} \\ \beta_{\perp}^{ef} &= \beta_{zzz}^{ef}\end{aligned}\tag{IV.13}$$

Pour un champ électrique incident polarisé selon (OY), les équations (IV.11), (IV.12) et (IV.13) permettent alors d'écrire :

$$\mathbf{p}^{(2)}(\mathbf{0}, \omega_1, \omega_2) = \left(\frac{3\epsilon_{env}}{\epsilon_{Au} + 2\epsilon_{env}}\right)^2 \frac{E_0^2}{8} \beta_{\perp}^{ef}(\omega_1, \omega_2) (\delta(\omega_1 - \omega_0)\delta(\omega_2 - \omega_0) + \delta(\omega_1 + \omega_0)\delta(\omega_2 + \omega_0)) \mathbf{e}_z\tag{IV.14}$$

Dans cette expression, les termes en $\delta(\omega_1 - \omega_0)\delta(\omega_2 + \omega_0)$ et $\delta(\omega_1 + \omega_0)\delta(\omega_2 - \omega_0)$ ont été supprimés puisqu'ils décrivent le processus de rectification optique.

En appliquant le même raisonnement que celui de la section (2.2.), on peut écrire l'amplitude de Fourier du champ électrique à la pulsation $2\omega_0$ sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, 2\omega_0) = -k_0^2 \left(\frac{3\epsilon_{env}}{\epsilon_{Au} + 2\epsilon_{env}}\right)^2 E_0^2 \beta_{\perp}^{ef}(\omega_0, \omega_0) \frac{\mathbf{r}\mathbf{r} - r^2 Id}{r^3} \cdot \mathbf{e}_z\tag{IV.15}$$

Notons que cette expression pour l'amplitude de Fourier est obtenue en calculant la transformée de Fourier pour les fréquences ω_1 et ω_2 au même instant et suppose donc que les deux absorptions sont simultanées. A partir de l'équation (IV.15), on peut calculer la valeur moyenne du vecteur de Poynting (équation (IV.10)) ainsi que l'intensité collectée par un objectif de microscope (équation (IV.9)). On obtient finalement :

$$I^{NL}(2\omega_0) = \frac{ck_0^4}{4} |\beta_{\perp}^{ef}(\omega_0, \omega_0)|^2 \left| \frac{3\epsilon_{env}}{\epsilon_{Au}(\omega_0) + 2\epsilon_{env}} \right|^4 E_0^4 \left(\frac{2}{3} - \cos(\theta_0) + \frac{1}{3} \cos^3(\theta_0) \right) \quad (\text{IV.16})$$

Le nombre de photons collectés par seconde est obtenu en divisant cette intensité par l'énergie de chaque photon $E = 2\hbar\omega_0$. Cette formule qui décrit le signal TPL dépend de la puissance quatre du champ électrique incident et de sa polarisation. Ce résultat est en accord avec le modèle proposé par R. Quidant et al. pour interpréter les cartes de TPL à partir du champ électrique local à la puissance quatre [39].

2.4 Comparaison de la TPL et de la diffusion de la lumière par une nanosphère métallique

Nous venons de calculer la réponse optique linéaire et non-linéaire d'une nano-sphère d'or. Dans ce modèle, le spectre de diffusion obtenu est gouverné par la polarisabilité de la nanosphère alors que celui associé à la TPL dépend de l'hyperpolarisabilité β^{ef} . A partir des équations (IV.11) et (IV.16), le décalage spectral expérimental rapporté au début de ce chapitre est attribué aux variations spectrales différentes de $\beta^{ef}(\omega_0, \omega_0)$ et du coefficient $\epsilon_{Au} - \epsilon_{env}$. Par ailleurs, le caractère non-linéaire de la TPL explique la faible largeur des résonances ainsi que la bonne résolution spatiale obtenue [39]. Notons finalement que, dans notre modèle, les moments dipolaires à l'origine des signaux de diffusion et de TPL ont des orientations différentes. L'orientation du dipôle linéaire est imposée par le champ électrique incident alors que l'orientation du dipôle non-linéaire est établie par la symétrie complète du système. Dans le cas où le champ électrique incident est polarisé selon \mathbf{e}_y , le dipôle non-linéaire est orienté selon (OZ) alors que le dipôle linéaire est parallèle à (OY). La figure (IV.9) représente les figures d'émission d'un dipôle parallèle et perpendiculaire à un substrat de verre⁵. Cette comparaison permet de constater que la collection de la TPL (figure (IV.9b)) nécessite un objectif de microscope ayant une grande ouverture numérique. Les formules obtenues pour l'intensité de TPL et la diffusion permettent de retrouver cette dépendance à l'angle de collection (équations (IV.11) et (IV.16)).

5. Le calcul de l'émission d'un dipôle positionné devant un système multicouche a été réalisé à partir des travaux de L. Novotny [164] [165].

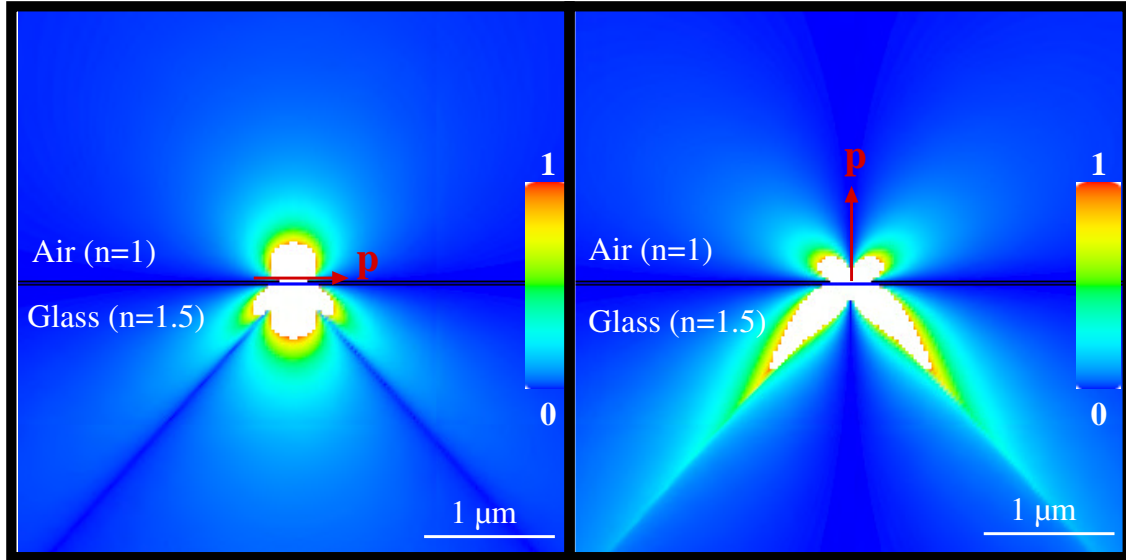


Figure IV.9 – Figures d'émission d'un dipôle (a) parallèle et (b) perpendiculaire à un substrat de verre. Les cartographies représentent les distributions de l'intensité en fonction de la distance au dipôle. La couleur blanche correspond à une saturation de l'intensité qui permet de visualiser le diagramme d'émission du dipôle.

3 Généralisation du modèle à des nanostructures de formes quelconques

Dans la section (2), nous avons présenté un modèle analytique des signaux linéaires et non linéaires engendrés par une petite sphère de métal déposée sur une surface. Cette démarche nous a permis d'élaborer des équations simples à partir desquelles il est possible d'avoir une vision intuitive des effets en jeu :

- explication de l'origine du décalage spectral
- dépendance des signaux en fonction de l'intensité d'éclairage
- dépendance des signaux en fonction de l'angle de collection

Ce modèle a été récemment appliqué pour interpréter la distribution de l'intensité de TPL sur des réseaux complexes auto-organisés [18–21] de nano-sphères d'or d'environ 12 nm de diamètre [166]. L'accord obtenu avec les expériences étant satisfaisant, nous avons décidé de l'étendre à des particules de forme arbitraire. En continuation avec le formalisme développé dans le chapitre 1, nous pouvons écrire la polarisation non-linéaire $\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$ (distribution dipolaire par unité de volume) par la relation générale suivante [167] :

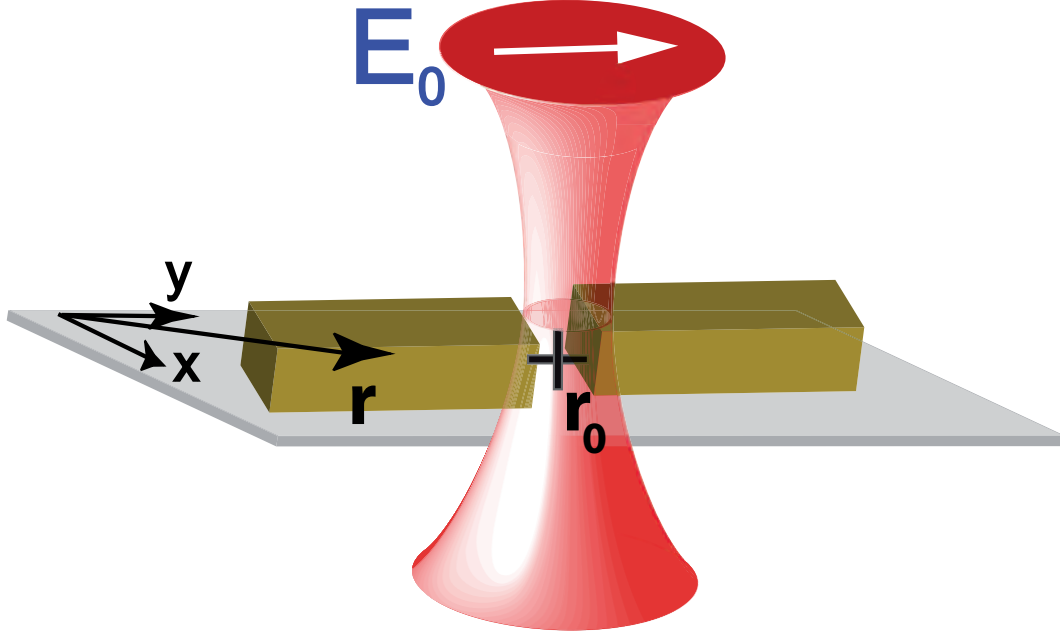


Figure IV.10 – Une nanostructure de forme arbitraire déposée sur un substrat de verre est éclairée par un champ incident focalisé : on souhaite déterminer l'intensité de TPL émise par la structure dans un angle solide caractérisé par un angle θ_0 .

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) = \sum_{n,m} \frac{2^{n+m}}{(2n)!!} \frac{n!m!}{(2m)!!} \chi^{n+m}(\omega_1, \omega_2) [n+m] \nabla^{n-1} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_1) \nabla^{m-1} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_2) \quad (\text{IV.17})$$

Le premier terme ($n=1, m=1$) fait intervenir le tenseur du champ électrique local et correspond au calcul effectué dans la section (2) (équation (IV.11)). Les second et troisième termes ((2, 1) et (1, 2)) font intervenir les dérivées premières du champ électrique (termes proportionnels à $\mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega_1) \nabla \mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega_2)$ et à $\nabla \mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega_1) \mathbf{E}(\mathbf{R}_p, \omega_2)$). Pour les structures centro-symétriques comme l'or, le terme (1, 1) est normalement interdit en volume et seule la contribution de la surface doit être considérée. Toutefois, notre étude réalisée avec une sphère unique (cf section (2)) a montré que la présence d'une surface abaissait la symétrie et levait cette interdiction. Par contre, les premiers termes multipolaires suivants (proportionnels aux gradients du champ électrique) sont toujours autorisés en volume. Ainsi, ces termes d'ordres plus élevés pourraient dans certains cas jouer un rôle significatif dans le calcul de la polarisation non linéaire $\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2)$ ⁶. Néanmoins, dans le cas de nanoparticules métalliques isolées ou à faible couplage, le champ électrique est intense en surface et faible dans la matière (effet de peau). Pour illustrer ce phénomène, la figure (IV.11) présente une coupe du champ électrique dans un pavé d'or isolé.

6. Alexandre Teulle; thèse en cours

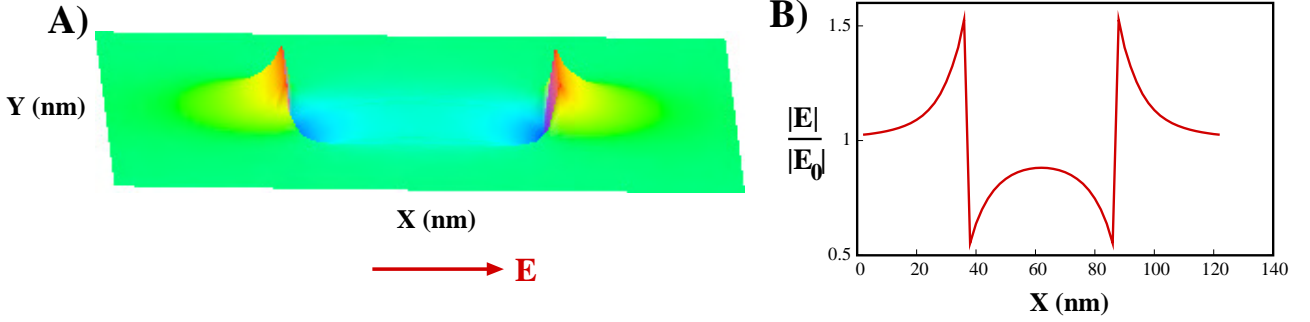


Figure IV.11 – (a) Champ électrique normalisé dans un pavé d'or de 50 nm de long, 30 nm de large et 14 nm de hauteur. La carte a été réalisée dans le plan $Z = 7$ nm. (b) Evolution du champ électrique dans la direction de polarisation du champ électrique incident en $Y = 15$ nm et $Z = 7$ nm.

On constate que le champ électrique et ses gradients sont importants à la surface de l'objet et faibles dans son volume. Ainsi, seule la contribution de la surface sera importante pour décrire la polarisation non-linéaire d'ordre 2 de nos objets. En conséquence, dans la suite de ce chapitre, nous nous limiterons au premier ordre du développement multipolaire en posant $\chi^{1+1}(\omega_1, \omega_2) \equiv \chi(\omega_1, \omega_2)$ pour simplifier la notation. Ce terme de volume est équivalent à l'hyperpolarisabilité β^{ef} introduite en section (2). Un travail de thèse en cours va approfondir cette étude en analysant en détail les contributions des termes multipolaires.

Par conséquent, on peut écrire la polarisation non-linéaire induite en un point \mathbf{r} situé à l'intérieur d'une nanostructure de volume V et éclairée par un champ incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ sous la forme

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2} \chi(\omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_1) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_2) \quad (\text{IV.18})$$

avec pour champ local, le champ défini par la relation (équation (I.25)) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{K}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{IV.19})$$

A partir de l'expression de la polarisation non linéaire, nous pouvons calculer l'intensité collectée par un objectif de microscope en champ lointain. Nous allons effectuer une somme des intensités rayonnées par les éléments de volume de la nanostructure. Cette hypothèse permet de rendre compte de l'aspect incohérent de l'émission du signal TPL.

Nous utilisons un protocole de discrétisation identique à celui décrit dans le chapitre 1.

IV.3 Généralisation du modèle à des nanostructures de formes quelconques

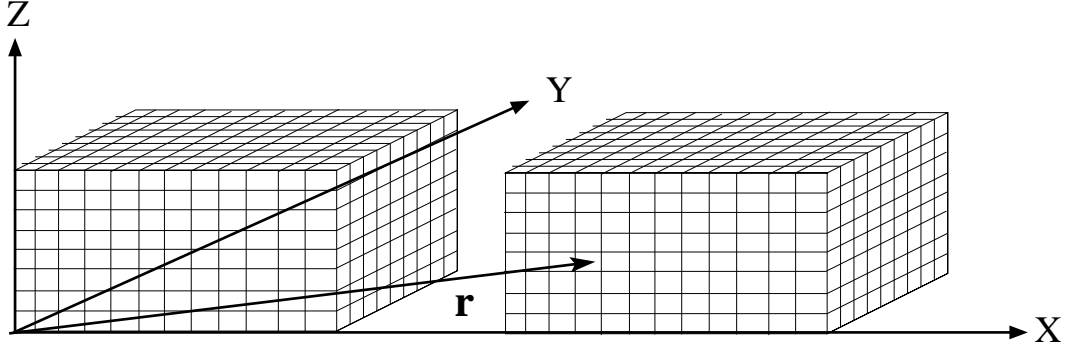


Figure IV.12 – Exemple de discrétisation d’une nanostructure avec un maillage cubique.

Ainsi, nous pouvons considérer que la symétrie locale de chaque cellule d’une nanostructure est identique à celle d’une sphère. Pour un objet déposé devant une surface, la symétrie en chaque point est toujours $c_{\infty,v}$ (cf section (2)). Nous utilisons cette symétrie pour réduire les composantes du tenseur χ comme nous l’avons fait avec le tenseur β^{ef} (équation (IV.13)). De plus, si comme dans l’expérience, on considère un champ incident focalisé en un point \mathbf{r}_0 , l’équation (IV.16) permet d’écrire l’intensité du signal de TPL sous la forme :

$$I^{NL}(\mathbf{r}_0, \omega_0) = \frac{ck_0^4}{4} |\chi(\omega_0, \omega_0)|^2 \left(\frac{2}{3} - \cos(\theta_0) + \frac{1}{3} \cos^3(\theta_0) \right) \int_V d\mathbf{r}' |\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega_0)|^4 \quad (\text{IV.20})$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_0)$ est le champ électrique au point \mathbf{r} de la structure lorsque celle-ci est éclairée par un champ incident $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0)$ de la forme⁷ :

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega_0) = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{IV.21})$$

En balayant le point central \mathbf{r}_0 du faisceau focalisé sur la nanostructure (figure (IV.10)) et en calculant le signal TPL pour chaque position de ce faisceau, on peut reconstituer la topographie de l’intensité de TPL apparaissant au voisinage d’une nanostructure donnée. Sur la figure (IV.13), nous présentons une carte de TPL calculée sur un nano-prisme d’or idéalisé. Cette simulation est comparée sur la même figure à deux images expérimentales enregistrées sur deux structures lithographiées de forme similaire. On constate que la distribution spatiale du signal

7. Nous n’avons pas décrit le champ d’illumination à partir d’un faisceau gaussien compatible avec les équations de Maxwell [168] mais nous avons choisi un champ électrique monochromatique présentant une distribution gaussienne de l’intensité afin de simplifier le problème en ne conservant qu’une seule longueur d’onde d’excitation.

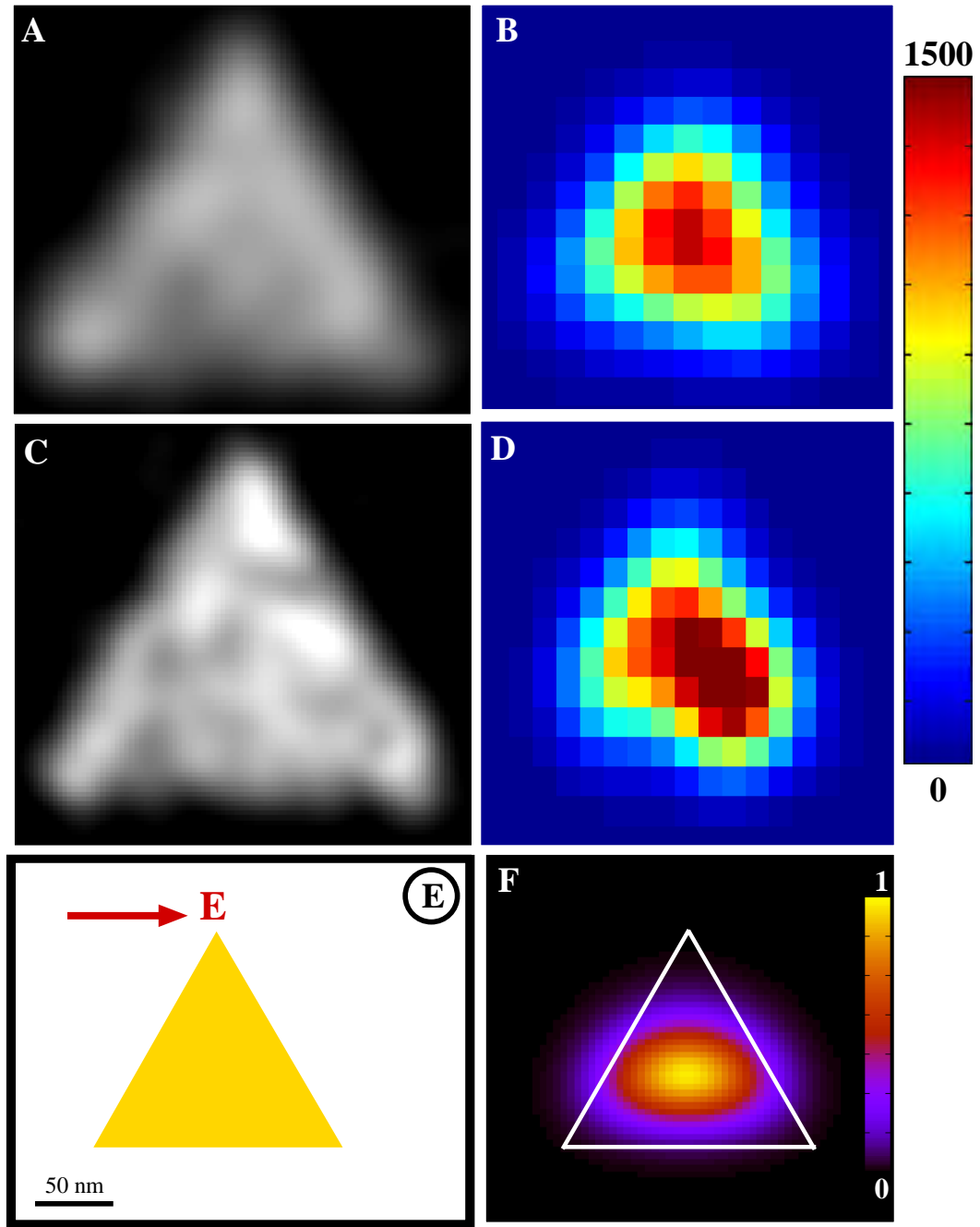


Figure IV.13 – (a, c) Images MEB de nano-prismes d'or. (b, d) Cartographies du signal de TPL sur ces nano-prismes d'or à une longueur d'onde d'excitation $\lambda=822$ nm. L'échelle correspond au nombre de photons détectés par la photodiode à avalanche en 20 ms. (e) Configuration théorique mimant l'image MEB et la polarisation du champ électrique utilisée expérimentalement. (f) Topographie du signal de TPL obtenue sur le nano-prisme d'or décrit en (e) pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda=822$ nm.

expérimental est sensible aux défauts de la structure. Néanmoins, la simulation restitue de façon

IV.3 Généralisation du modèle à des nanostructures de formes quelconques

assez fidèle les tendances mesurées.

On peut remarquer que l'intensité ne dépend pas du champ électrique au voisinage des objets mais du champ électrique à l'intérieur des nanostructures. Cela signifie que la photoluminescence à deux photons provient du matériau constituant le nano-objet. En conséquence, nous attribuons le signal mesuré dans le gap des nano-antennes (figure (IV.14c)) à l'excitation des deux bords des antennes lorsque le faisceau incident est focalisé entre les structures à cause de la plus faible taille de cet écart (160 nm) comparée à la largeur totale à mi-hauteur du faisceau incident focalisé (environ 300 nm). La figure (IV.14) présente deux cartes de TPL obtenues

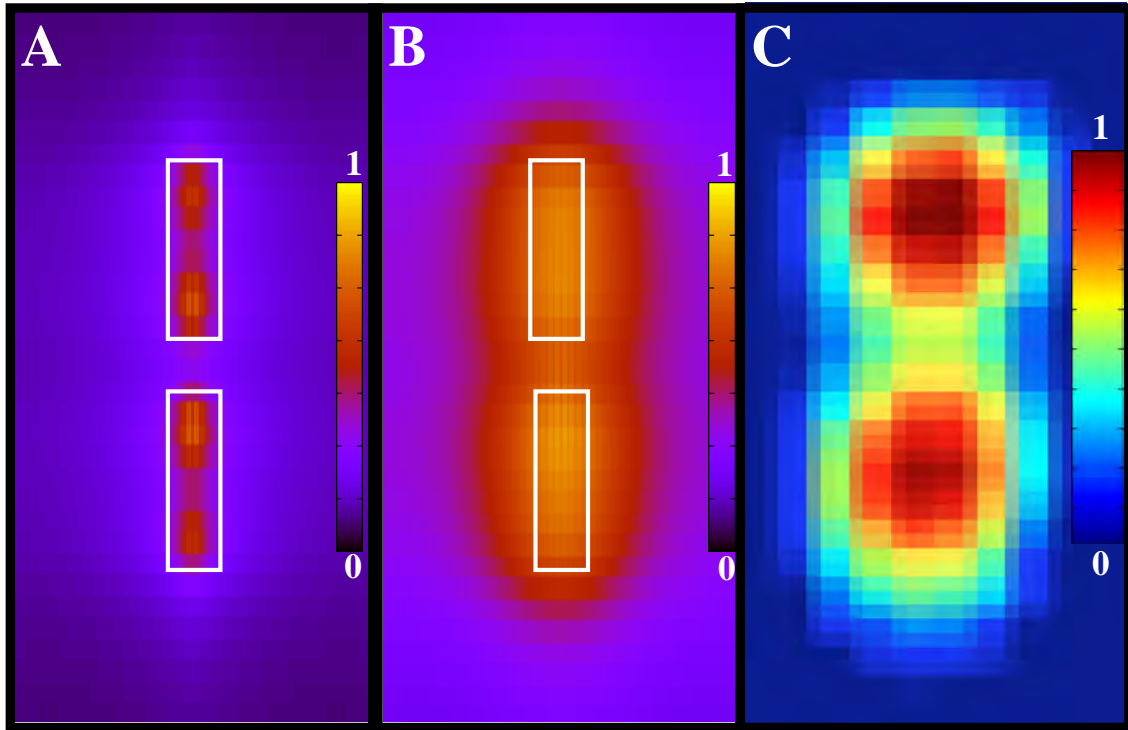


Figure IV.14 – Une nano-antenne mimant l'image MEB de la figure (IV.2) est excitée par un champ électrique focalisé ayant une polarisation parallèle à l'axe principal de l'antenne (configuration identique à celle de la figure (IV.4)). Carte de TPL obtenue sur cette nano-antenne pour une longueur d'excitation $\lambda=800$ nm et pour une largeur totale à mi-hauteur du faisceau incident focalisé (a) $\sigma=70$ nm et (b) $\sigma=300$ nm. (c) Carte de TPL obtenue expérimentalement sur une nano-antenne d'or de la figure (IV.2) pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda=800$ nm. La largeur totale à mi-hauteur du faisceau incident focalisé est voisine de 300 nm.

théoriquement sur la même nano-antenne en fonction de la taille de la sonde virtuelle (largeur à mi-hauteur du faisceau incident focalisé σ) excitant le système. On constate que lorsque la sonde virtuelle est plus petite que l'écart inter-branche, aucun signal n'est détecté dans cette zone (figure (IV.14a)). Par contre, un signal apparaît lorsque la taille de la sonde virtuelle théorique est voisine de celle utilisée expérimentalement. Le signal TPL peut donc surestimer

l'amplitude du champ proche obtenue dans le gap. Cette observation est cohérente avec les résultats de la référence [157] où la diminution du signal de TPL en fonction de la distance entre deux nano-prismes couplés est plus rapide que celle du champ proche à la puissance quatre. Cela semble donc indiquer que la TPL sonde le champ dans les nanostructures et non pas le champ proche optique à leur voisinage. Cette différence est similaire aux discussions associées à l'interprétation des mesures de spectroscopie EELS à partir de la LDOS [120, 121].

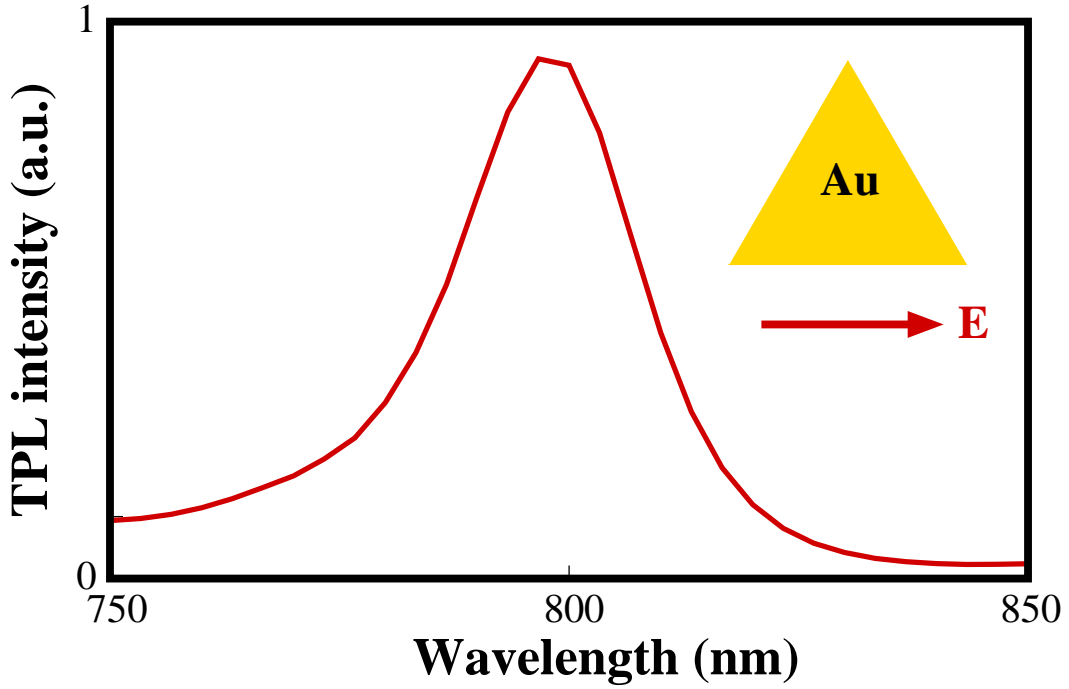


Figure IV.15 – Spectre de TPL obtenu sur le nano-prisme d'or représenté sur la figure (IV.13e) en fixant $|\chi_{\perp}(\omega_0, \omega_0)|=1$ pour toutes les longueurs d'onde.

Ce modèle permet également de calculer le spectre de TPL en supposant connue la fonction réponse effective non-linéaire χ en intégrant le signal sur toute la structure :

$$I^{NL}(\omega_0) = \int_V d\mathbf{r} I^{NL}(\mathbf{r}, \omega_0) , \quad (\text{IV.22})$$

Le spectre de TPL obtenu pour la configuration décrite dans la figure (IV.13e) est présenté sur la figure (IV.15) en prenant $|\chi(\omega_0, \omega_0)|=1$ pour toutes les longueurs d'onde. En comparant le nombre de photons collectés théoriquement et expérimentalement ($N_{ph}^{TPL}(\omega_0)$), on peut extraire la dépendance spectrale de ce coefficient χ ainsi que son ordre de grandeur :

$$|\chi(\omega_0, \omega_0)| = \sqrt{\frac{N_{ph}^{TPL}(\omega_0)}{\frac{ck_0^4}{8\hbar\omega_0}(\frac{2}{3} - \cos(\theta_0) + \frac{1}{3}\cos^3(\theta_0)) \int_V d\mathbf{r}' |\mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega_0)|^4}}, \quad (\text{IV.23})$$

Pour l'instant, cette étape n'a pas été réalisée mais elle est néanmoins importante pour interpréter les mesures de photoluminescence à deux photons sur nanoparticules d'or.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons comparé les signaux de TPL et d'extinction sur des nanostructures individuelles et mis en évidence des décalages spectraux. A partir d'un premier modèle analytique qui décrit les signaux linéaire et non-linéaire d'une entité dipolaire déposée sur une surface, nous avons montré que ces différences provenaient de la nature spectrale différente des susceptibilités linéaire et non-linéaire de la matière. Par conséquent, même si une carte de TPL obtenue à une longueur d'onde fixée reproduit la topographie du champ électrique local à la puissance quatre, l'interprétation d'un spectre de TPL requiert une analyse plus fine. Nous avons ensuite proposé une généralisation de notre modèle analytique afin de calculer les cartes de TPL de nanostructures de formes arbitraires. Nous avons suggéré que la comparaison entre les signaux expérimentaux TPL et les simulations théoriques pourrait permettre d'accéder aux variations spectrales de la susceptibilité effective χ .

Finalement, dans les expériences réalisées à l'ICFO à partir d'objets polycristallins fabriqués par lithographie électronique, nous avons trouvé que l'influence de la variation spectrale de χ était faible puisque les positions des résonances sur les spectres de TPL et d'extinction sont proches. Dans le futur, il serait intéressant de renouveler ces campagnes de mesure afin d'analyser précisément l'impact de la structure de bande sur la photoluminescence à deux photons en choisissant des objets issus de la chimie colloïdale [18–21].

Chapitre V

Spectroscopie femtoseconde de la dynamique vibrationnelle d'un nano-objet individuel

Le confinement des électrons et des phonons dans des objets de taille nanométrique induit une modification des propriétés physiques par rapport à celles observées sur les matériaux massifs. Ainsi, au cours du premier chapitre, nous avons vu que la réduction de la taille de nanostructures de métaux nobles était à l'origine de l'existence de résonances plasmon de surface. Ces résonances induisent une exaltation et une localisation de l'énergie électromagnétique qui peuvent être utilisées pour détecter des molécules ou modifier les propriétés de centres émetteurs (voir chapitre 2). En outre, elles dépendent très fortement de la taille, forme et environnement des nano-objets métalliques ce qui fait d'elles des sondes privilégiées des vibrations acoustiques de ces systèmes.

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés mécaniques de nanostructures métalliques à travers leurs modes de vibration acoustiques à basses fréquences. Ces modes acoustiques ont été étudiés par diffusion Raman spontanée dans les nanoparticules métalliques et semi-conductrices. Cependant, dans le cas des métaux, la faiblesse des fréquences (quelques cm^{-1}) et du signal mesuré permet la détermination de leur fréquence (pour des tailles inférieures à la dizaine de nanomètres) mais plus difficilement de leur largeur. De plus, le mode de vibration quadrupolaire domine la réponse optique qui est généralement mesurée et peu de résultats concernent les modes radiaux [169–173]. Récemment, l'utilisation du champ proche optique de nanostructures plasmoniques a permis d'exalter le signal Raman basse fréquence de nanoparticules et de mesurer d'autres modes de vibration acoustiques [61]. Les techniques résolues en temps sont complémentaires puisqu'elles permettent une étude sélective des modes de vibration radiaux et la détermination de leur temps de relaxation. Cependant, les expériences sondant de grands ensembles de nanoparticules sont généralement limitées de part l'hétérogénéité des objets sondés (taille, forme et environnement). Par exemple, le couplage avec l'environnement

peut être extrait de l'amortissement des vibrations acoustiques mais celui-ci ne peut être déterminé que pour des échantillons très monodisperses [174, 175]. Récemment, différentes techniques ultra-sensibles ont permis d'aller plus loin en mesurant directement les propriétés physiques de nanoparticules individuelles [24, 43, 151, 176, 177]. Par exemple, cela a permis de montrer que le modèle des milieux continus utilisant les constantes élastiques du milieu massif peut décrire de façon satisfaisante la dynamique vibrationnelle de nanoparticules jusqu'à des dimensions nanométriques [178].

Dans notre travail, nous utilisons la spectroscopie femtoseconde et le dispositif expérimental décrit dans le chapitre 3 pour mesurer les périodes et le temps d'amortissement de nano-anneaux d'or lithographiés individuels. Cette étude permet de mesurer et d'identifier deux modes de vibration puis de démontrer l'impact de l'interface particule/substrat sur les valeurs des périodes et des temps d'amortissement obtenus. L'étude des modes acoustiques dans deux environnements différents permet alors d'examiner l'impact du milieu entourant les nano-objets sur l'amortissement de leurs vibrations acoustiques, offrant ainsi une comparaison du couplage entre les nano-objets métalliques et leur environnement par rapport à un milieu de référence.

Dans une première partie, je présente le calcul des modes de vibration de nanostructures. Pour ce faire, je rappelle quelques éléments de la théorie des milieux continus afin de décrire le modèle de Lamb qui donne une expression analytique des modes de vibration d'une nanosphère. Ensuite, la spectroscopie résolue en temps de nanoparticules métalliques est exposée. Je commence par présenter succinctement la dynamique ultrarapide des nanoparticules métalliques en précisant les temps caractéristiques de chaque processus puis je décris plus précisément la possibilité d'exciter et de détecter les modes de vibration acoustiques radiaux par spectroscopie femtoseconde. Finalement, une étude des vibrations acoustiques de nano-anneaux d'or lithographiés individuels est détaillée et analyse l'influence de l'environnement sur les périodes et les temps d'amortissements mesurés.

1 Modes de vibration d'une nanoparticule métallique

On s'intéresse aux modes de vibration acoustiques basses fréquences, c'est-à-dire aux modes dont la longueur d'onde λ est très supérieure à la distance inter-atomique a . Ces modes sont particulièrement intéressants puisqu'ils sont sensibles à la forme des objets dont la dimension est inférieure à la longueur d'onde des modes acoustiques. On les décrit classiquement en négligeant le caractère périodique et discontinu du réseau cristallin et en considérant la nanoparticule étudiée comme un milieu homogène élastique [179, 180]. La théorie des milieux continus nous

permet de déterminer les caractéristiques des modes de vibration observés.

1.1 Éléments de théorie des milieux continus

Soit un point \vec{r} d'un milieu continu et $(0, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ un repère orthonormé. Sous l'action de forces appliquées, le solide va se déformer : le point \vec{r} se trouvera après déformation en \vec{r}' . Pour caractériser cette déformation, on utilise le vecteur déplacement $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$. Dans le cas de *faibles déformations*, le déplacement et ses dérivées sont faibles et la distance dl entre deux points devient [181] :

$$\begin{aligned} dl'^2 &= dl^2 + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k \\ &= dl^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k \\ &= dl^2 + 2u_{ik} dx_i dx_k \end{aligned} \tag{V.1}$$

où on a défini le *tenseur des déformations* u_{ik} par :

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \tag{V.2}$$

Lorsque le solide n'est pas déformé, l'arrangement des atomes correspond à un état d'équilibre thermique et les différentes parties constituant le solide sont en équilibre les unes avec les autres. En revanche, lorsqu'une force induit une déformation du milieu élastique, cet équilibre est brisé et des contraintes apparaissent. Celles-ci tendent à ramener le solide vers sa position d'équilibre. Si on considère un solide de volume \mathcal{V} délimité par une surface \mathcal{S} , la résultante dans la direction i des forces appliquées sur ce système s'écrit :

$$F_i = \iiint_{\mathcal{V}} f_i dV$$

où f_i est la force exercée sur le système par unité de volume dans la direction notée i .

D'après le principe de l'action et de la réaction, la résultante des forces exercées par certaines parties du système sur d'autres est nulle et seules les forces dont l'agent est extérieur au système sont à considérer. Leur portée est très courte et on peut considérer en première approximation

qu'elles agissent uniquement sur la surface \mathcal{S} du solide. Le théorème de Green-Ostrogradsky permet alors d'écrire :

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (\text{V.3})$$

puis

$$F_i = \iiint_{\mathcal{V}} f_i dV = \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint_{\mathcal{S}} \sigma_{ik} dS_k \quad (\text{V.4})$$

où $\bar{\sigma} = (\sigma_{ik})$ est le *tenseur des contraintes* et $\sigma_{ik} dS_k$ est la i^{eme} composante de la force exercée sur l'élément de surface $d\vec{S}$.

Pour de faibles déformations, la *loi de Hooke* permet de relier linéairement les contraintes aux déformations :

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial F}{\partial u_{ij}} \right)_T = \lambda u_{ii} \delta_{ik} + 2\mu u_{ij} \quad (\text{V.5})$$

où λ et μ sont les *coefficients de Lamé*.

Le bilan des forces appliquées sur un élément de volume de densité ρ permet d'écrire l'*équation de Navier-Stokes* régissant sa dynamique :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \nabla (\nabla \cdot \vec{u}) - \mu \nabla \wedge (\nabla \wedge \vec{u}) \quad (\text{V.6})$$

1.2 Résolution de l'équation de Navier-Stokes pour une nano-sphère

La complexité de l'équation de Navier-Stokes ne permet pas de déterminer de façon analytique l'ensemble des modes propres d'une nanoparticule de forme quelconque. De plus, dans le cas d'un corps élastique de dimension finie, on ne peut pas facilement séparer les modes de vibration en modes longitudinaux et transverses. Le calcul des modes propres de vibration d'une sphère libre, résolu pour la première fois par Lamb en 1882 [182], nécessite de décomposer le vecteur déplacement de la façon suivante :

V.1 Modes de vibration d'une nanoparticule métallique

$$\vec{u} = \vec{u}_0 + \vec{u}_1 + \vec{u}_2 \quad (\text{V.7})$$

où \vec{u}_0 , \vec{u}_1 , \vec{u}_2 s'écrivent $\vec{u}_0 = \nabla \Psi_0$, $\vec{u}_1 = \nabla \wedge (\Psi_1 \vec{r})$, et $\vec{u}_2 = \nabla \wedge (\nabla \wedge (\Psi_2 \vec{r}))$. On a alors, $\nabla \wedge \vec{u}_0 = \vec{0}$ et $\nabla \cdot \vec{u}_i = 0$ pour $i=1,2$. Les modes *sphéroïdaux* décrits par \vec{u}_0 sont associés à une déformation avec changement de volume et correspondent à la propagation d'une onde acoustique longitudinale à la vitesse :

$$v_L = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad (\text{V.8})$$

En revanche, \vec{u}_1 et \vec{u}_2 , à divergence nulle, correspondent aux modes *torsionnels* qui ne modifient pas le volume. Ils décrivent la propagation d'une onde acoustique transverse à la vitesse :

$$v_T = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (\text{V.9})$$

Dans la suite, nous ne nous intéresserons uniquement qu'à un cas particulier de modes sphéroïdaux, appelés modes *radiaux*, car ils correspondent aux modes que l'on peut exciter par l'absorption d'une impulsion laser.

Pour les modes radiaux, la résolution de l'équation de Navier-Stokes en tenant compte des conditions aux limites à l'interface entre la nanoparticule et sa matrice fournit une équation aux valeurs propres vérifiée par la pulsation réduite $x_R = \omega R/v_L^{(s)}$ [183] :

$$x_R \cot x_R = 1 - \frac{x_R^2}{\eta} \frac{1 + ix_R/\alpha}{x_R^2 + 4(\alpha\gamma)^2 \{(\eta\beta^2)^{-1} - 1\} (1 + ix_R/\alpha)} \quad (\text{V.10})$$

avec $\alpha = v_L^m/v_L^s$, $\beta = v_T^m/v_T^s$, $\gamma = v_T^m/v_L^m$ et $\eta = \rho^m/\rho^s$, les indices m et s désignant respectivement la matrice et la sphère.

Pour limiter le nombre k de modes, le caractère discontinu de la matière doit être réintroduit. Les solutions x_R^k ainsi obtenues comportent une partie réelle donnant la pulsation des oscillations du mode radial considéré et une partie imaginaire introduisant un amortissement des oscillations [183]. Le temps caractéristique d'amortissement τ_{ok} est relié aux propriétés élastiques (vitesses du son, densité) des deux matériaux (particule et environnement).

Pour une nano-sphère de diamètre D , la partie réelle de x_R^k est proche de $k\pi$ (k entier) et dépend peu des caractéristiques mécaniques de la matrice. En admettant cette valeur limite, on peut approximer la pulsation du $k^{\text{ième}}$ mode radial par :

$$\omega_{ok} \approx \pi(k+1) \frac{2v_L^{(s)}}{D} \quad (\text{V.11})$$

Pour une nano-sphère d'or de diamètre D , la période du $k^{\text{ième}}$ mode radial est donc :

$$T_{ok}(\text{ps}) \approx \frac{D \text{ (nm)}}{3.24(k+1)} \quad (\text{V.12})$$

La période d'oscillation du mode radial fondamental d'une nano-sphère d'or de 100 nm de diamètre est donc approximativement de 31 ps.

Le taux d'amortissement

$$\gamma_{ok} = 1/\tau_{ok} = \frac{\text{Im}(x_R)v_L^{(s)}}{R} \quad (\text{V.13})$$

des modes radiaux est, au contraire, très sensible à la nature de l'environnement de la particule. En effet, le mouvement oscillatoire d'une particule métallique s'accompagne de la propagation d'ondes acoustiques dans la matrice environnante. Cette perte d'énergie élastique à l'interface particule/matrice se traduit par un amortissement des vibrations de la nanoparticule. La vitesse à laquelle l'énergie est évacuée dépend beaucoup du matériau constituant la matrice et de la qualité de l'interface particule/matrice. L'efficacité des pertes étant proportionnelle au rapport entre l'énergie stockée dans la particule ($\propto R^3$) et la surface à travers laquelle se fait l'échange d'énergie ($\propto R^2$), le temps caractéristique d'amortissement τ doit être proportionnel à R . Cette dépendance figure bien dans l'équation (V.13) exprimant l'inverse du temps d'amortissement.

1.3 Modes de vibration d'objets plus complexes

Les nano-sphères ont fait l'objet de nombreuses études mais les modes de vibration acoustiques ont également été mesurés sur des cylindres [23, 184], des disques [185], des cubes [186], des triangles [187], des bipyramides [175] ... Ces différentes expériences résolues en temps ont ainsi permis d'étudier les modes de vibration acoustiques de hautes symétries des nano-objets.

Bien qu'il existe des modèles analytiques pour quelques formes très symétriques, il est généralement nécessaire de résoudre l'équation de Navier-Stokes par une méthode numérique pour calculer les modes de vibration de nanostructures de géométrie complexe. Nous avons utilisé le logiciel commercial COMSOL pour rechercher les modes propres des nano-anneaux étudiés dans ce chapitre.

Pour une nano-sphère d'or de 100 nm de diamètre, la période du mode de vibration radial fondamental est voisine de 31 ps. Pour suivre cette dynamique de façon résolue en temps, il faut pouvoir étudier le système sur des temps beaucoup plus courts. Pour ce faire, nous allons utiliser le dispositif de spectroscopie pompe-sonde femtoseconde décrit dans le chapitre 3.

2 Spectroscopie résolue en temps de la dynamique vibrationnelle de nanoparticules métalliques

2.1 Dynamique ultrarapide de nanoparticules métalliques

Dans cette partie, je rappelle brièvement les différents mécanismes mis en jeu dans la dynamique ultrarapide d'une nanoparticule métallique en précisant les échelles de temps caractéristiques [23, 24, 188, 189]. La figure (V.1) schématise la dynamique d'une nanoparticule excitée par une impulsion laser ultracourte.

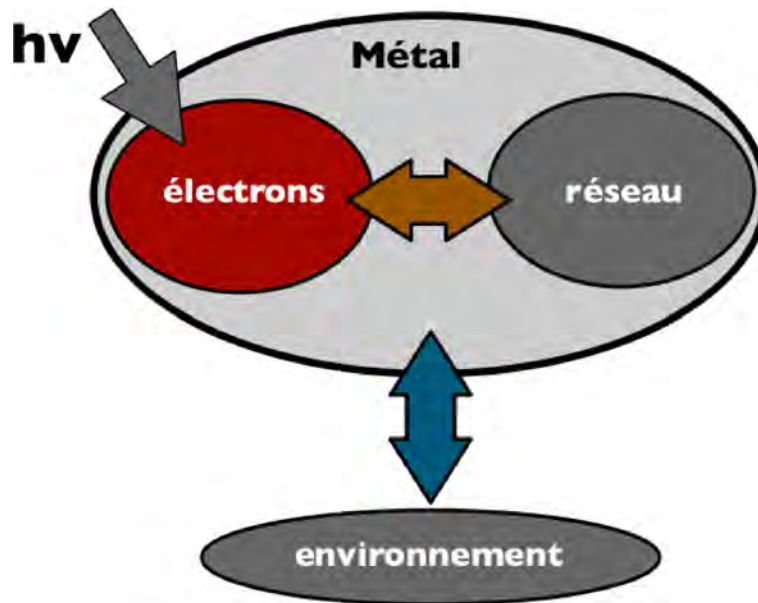


Figure V.1 – Représentation schématique des mécanismes mis en jeu lors de l'excitation ultrarapide d'une nanoparticule métallique.

2.1.1 a) Thermalisation électronique

La première étape lors de l'interaction entre le gaz d'électrons de conduction d'une nanoparticule métallique et une impulsion lumineuse de pulsation ω_p est le couplage cohérent des électrons avec le champ électromagnétique appliqué. Celui-ci induit une oscillation de la densité de charge à la pulsation ω_p . L'absorption lumineuse a lieu par amortissement de cette oscillation collective électronique par un mécanisme de type Landau : le mouvement collectif s'amortit par l'excitation incohérente de paires électrons-trous d'énergie $\hbar\omega_p$ avec un temps caractéristique de l'ordre d'une dizaine de femtosecondes

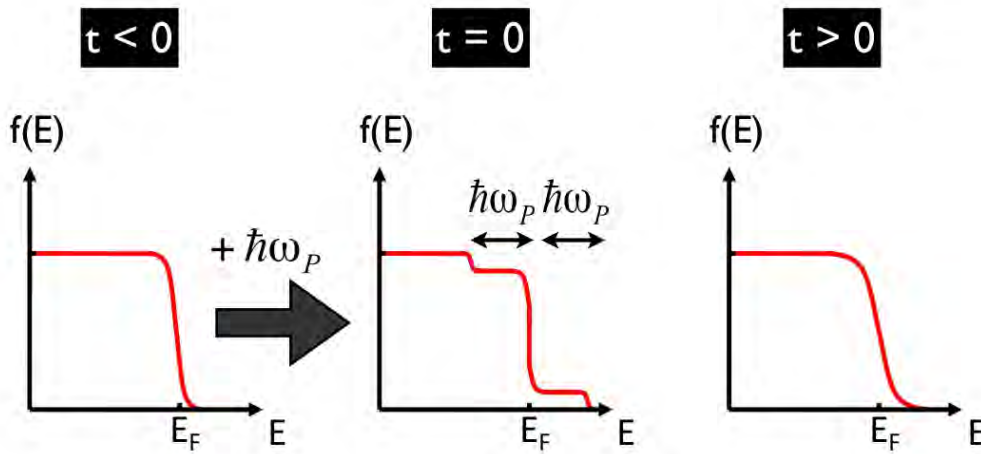


Figure V.2 – Distribution de Fermi-Dirac athermale puis thermalisation interne du gaz d'électrons suite à l'absorption d'un photon de pulsation ω_p .

L'absorption de l'impulsion laser crée donc une distribution électronique fortement athermale (figure (V.2)). La thermalisation interne du gaz d'électrons par collisions électrons-électrons se fait sur une durée de quelques centaines de femtosecondes (500 fs pour de l'or massif) [190–193]. Cette absorption d'énergie induit une forte augmentation de la température électronique (~ 1000 K) par rapport à celle du réseau à cause de la faible capacité calorifique du gaz d'électrons. L'étude de cette thermalisation électronique dans des nanoparticules métalliques a permis de mettre en évidence une accélération du temps de thermalisation lors de la réduction en taille des nano-objets étudiés [194, 195]¹.

1. Lors de la réduction en taille, le débordement des fonctions d'onde électroniques en dehors de la nanoparticule (effet de spill-out) induit une diminution de la densité électronique dans la particule. Cela se traduit par une diminution de l'écrantage i.e. par une augmentation de la force coulombienne électron-électron. La réduction en taille conduit donc à une diminution du temps de thermalisation électrons-électrons.

2.1.2 b) Thermalisation électrons-réseau

Les collisions électrons-électrons redistribuent l'énergie au sein du gaz d'électrons. La thermalisation électrons-réseau est assurée par les collisions entre les électrons et les phonons. Le temps caractéristique de ce processus est de l'ordre de la picoseconde pour les métaux nobles massifs comme l'or et l'argent. Celui-ci peut atteindre 5 ps pour de fortes excitations à cause de l'augmentation de la capacité calorifique électronique [196]². En régime de faible perturbation, l'étude de l'impact du confinement sur la dynamique du transfert d'énergie électrons-réseau a permis de montrer l'accélération de ces échanges lorsque la taille des nanostructures est inférieure à la dizaine de nanomètres [189, 197]³.

2.1.3 c) Vibrations acoustiques et thermalisation avec l'environnement

La nanoparticule métallique se thermalise ensuite avec son environnement par vibrations acoustiques et diffusion thermique. Ces processus nécessitent une échelle de temps beaucoup plus longue allant de quelques dizaines à quelques centaines de picosecondes selon l'objet considéré et son environnement.

L'intérêt majeur de la spectroscopie résolue en temps est qu'elle permet d'étudier de façon sélective les différents mécanismes impliqués dans le retour à l'équilibre d'une nanoparticule métallique en sondant le système sur la fenêtre temporelle correspondante. Dans la suite, on ne s'intéressera qu'aux vibrations acoustiques.

2.2 Etude résolue en temps des vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques

Nous décrivons ici les mécanismes d'excitation et de détection des vibrations acoustiques au cours d'une expérience pompe-sonde femtoseconde.

2.2.1 a) Excitation de vibrations acoustiques

L'excitation de modes de vibration acoustiques par impulsion laser ultracourte peut se faire selon deux mécanismes :

Mécanisme direct

2. Comme la capacité calorifique électronique augmente proportionnellement avec la température électronique, le temps caractéristique de thermalisation électrons-réseau augmente lorsque la puissance d'excitation est plus importante.

3. Cet effet est similaire à l'accélération de la thermalisation électronique décrite précédemment.

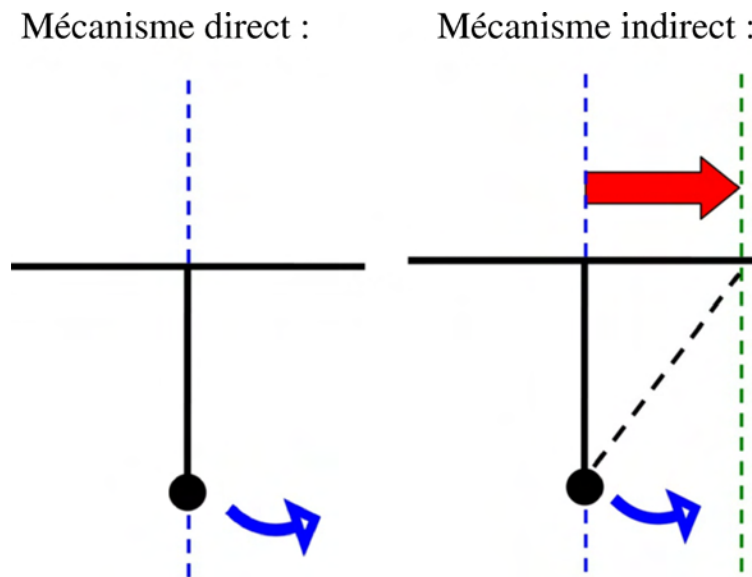


Figure V.3 – Mécanismes possibles d'excitation des vibrations acoustiques.

Suite à l'excitation d'une nanoparticule par une impulsion laser, une partie de l'énergie est absorbée par le gaz d'électrons. L'augmentation de l'énergie du gaz d'électrons entraîne une augmentation de la pression sur la surface de la nanoparticule et donc sur les ions du réseau. En utilisant l'image d'un oscillateur (figure (V.3)), ce mécanisme d'excitation correspond à l'application d'une force transitoire sur un pendule.

Mécanisme indirect

L'énergie cédée aux électrons par l'impulsion laser est transférée vers le réseau en quelques picosecondes. Or, nous avons vu que la période du mode de vibration radial fondamental d'une nano-sphère d'or de 100 nm de diamètre est voisine de 31 ps. Du fait de l'anharmonicité du potentiel cristallin, l'échauffement ultrarapide du réseau entraîne un déplacement du rayon d'équilibre de la sphère en un temps beaucoup plus court que le temps caractéristique de déplacement de la surface. Les nanoparticules ont donc une taille inférieure à leur nouvelle taille d'équilibre. Lorsque la surface de l'objet se déplace vers sa nouvelle position d'équilibre, l'effet d'entraînement induit un dépassement de cette valeur. Cela résulte en une oscillation de la taille des nanoparticules autour de leur nouvelle taille d'équilibre correspondant à leur nouvelle température. Ce processus peut également être décrit en utilisant l'image d'un pendule dont la position d'équilibre est déplacée plus rapidement que sa période propre (figure (V.3)). Notons que ce mécanisme est plus complexe que le mouvement d'un pendule car la nouvelle position d'équilibre dépend de la température du réseau qui diminue au cours du temps à cause de la diffusion thermique vers l'environnement.

V.2 Spectroscopie résolue en temps de la dynamique vibrationnelle de nanoparticules métalliques

Comme ces deux mécanismes d'excitation sont isotropes, les modes de hautes symétries seront majoritairement excités. Dans l'analyse théorique, la résolution de l'équation de Navier donne l'ensemble des modes propres d'un système. Pour identifier les modes excités et détectés par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde, il faudra donc sélectionner les modes de hautes symétries parmi tous ceux disponibles dans l'analyse théorique.

2.2.2 b) Détection des modes de vibration acoustiques de nanostructures plasmoniques

Pour détecter les modes de vibration acoustiques, nous mesurons le changement relatif de transmission de la nanoparticule en fonction du délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde (voir chapitre 3). Pour les nanoparticules de métaux nobles, nous avons vu dans le chapitre 1 que la longueur d'onde de la résonance plasmon de surface était très sensible à la forme et à la taille des objets. On comprend donc que l'excitation d'un mode de vibration acoustique induit une oscillation de la résonance plasmon de surface de la nanoparticule qui se traduit par une oscillation de la transmission relative. Le changement maximum de la transmission est donc obtenu en ajustant la longueur d'onde de l'impulsion sonde sur le point d'inflexion de la RPS (figure (V.4)).

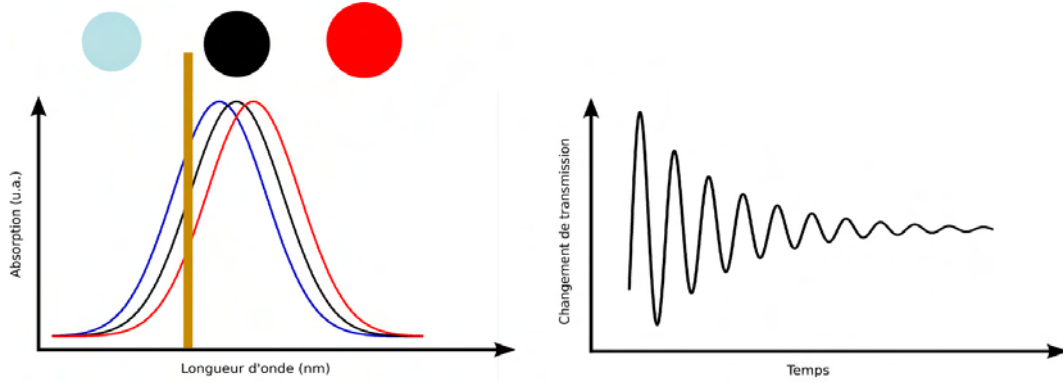


Figure V.4 – Principe de la détection des modes de vibration acoustiques : la modulation de la taille de la nanoparticule module la position de la résonance qui module alors la transmission de l'objet. L'amplitude de modulation de la transmission est maximale au point d'inflexion.

Pour comprendre l'influence d'un mode acoustique sur les propriétés optiques d'une nanoparticule plasmonique, nous considérons une nanoparticule sphérique dans le cadre de l'approximation quasi-statique. Pour une nano-sphère de permittivité diélectrique ϵ entourée d'un milieu homogène de permittivité diélectrique ϵ_{env} , la condition de résonance s'écrit : $\epsilon(\Omega_{RPS}) + 2\epsilon_{env} = 0$. Si la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal est faible ou peu dispersée au

voisinage de Ω_{RPS} , et en utilisant le modèle de Drude pour décrire la partie intrabande de la constante diélectrique, la position de la résonance plasmon de surface s'écrit :

$$\Omega_{RPS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{ib}(\Omega_{RPS}) + 2\epsilon_{env}}} \quad (V.14)$$

où on a défini la fréquence plasma $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / \epsilon_0 m}$ avec n_e la densité électronique, e la charge de l'électron et m sa masse. $\epsilon_1^{ib}(\Omega_{RPS})$ correspond à la partie réelle interbande de la constante diélectrique du métal considéré.

L'expression (V.14) permet de mettre en évidence l'influence d'un mode de vibration sur la position de la résonance plasmon de surface. Le changement de volume associé à l'excitation d'un mode radial se traduit par une modification de la densité électronique n_e et la modification du potentiel cristallin induit une modification des niveaux électroniques et donc un changement de $\epsilon_1^{ib}(\Omega_{RPS})$.

3 Vibrations acoustiques de nano-anneaux d'or individuels :

3.1 Echantillon et caractérisation optique

Nous avons étudié des nano-anneaux d'or fabriqués par l'équipe de S. Tripathy par lithographie électronique à l'IMRE de Singapour. Ces objets sont similaires à ceux présentés dans la section 2 du chapitre 1. Ici, le diamètre extérieur des nano-anneaux est de 120 nm et leur diamètre intérieur est de 60 nm (figure (V.5a)). La hauteur des anneaux est de 22 nm et ils sont déposés sur une couche de chrome de 3 nm facilitant l'adhésion de l'or sur le substrat de verre. Ces objets ont été fabriqués sur une aire de 100 μm x 100 μm et la séparation entre objets voisins a été fixée à 2 μm afin d'adresser optiquement des objets individuels.

Les propriétés optiques des nano-anneaux d'or ont été étudiées sur des ensembles d'objets par micro-transmission. La taille du faisceau incident, focalisé par un objectif de microscope de grandissement x32, était approximativement de 250 μm^2 et le nombre de nano-anneaux sondés était voisin de 60. La figure (V.5c) présente le spectre d'extinction mesuré sur ces objets à l'aide d'un spectrophotomètre.

Le résultat de la simulation numérique de la section efficace d'extinction d'un nano-anneau d'or tenant compte du substrat et de la forme arrondie (image AFM (figure (V.5b))) est présenté

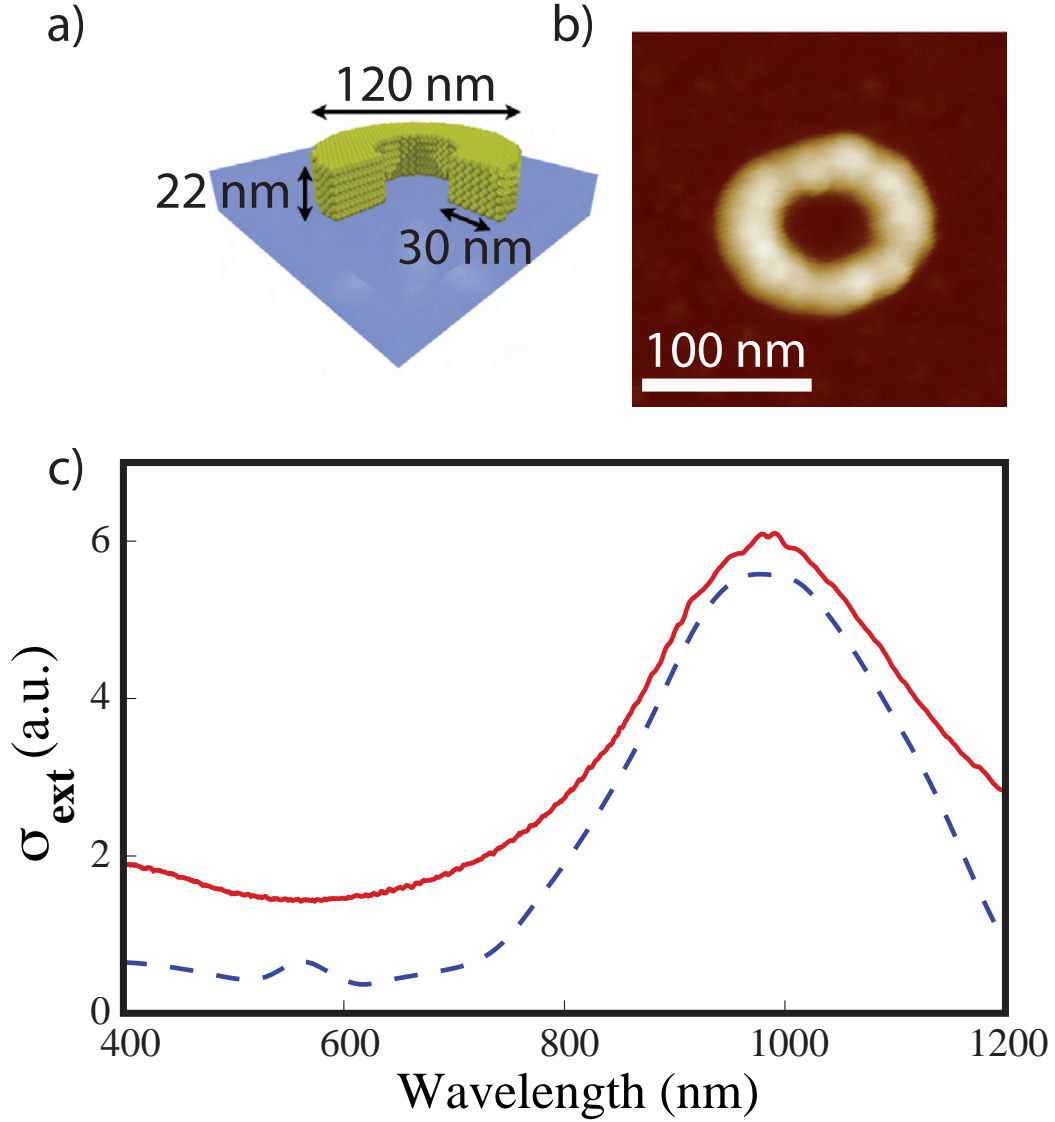


Figure V.5 – (a) Schéma d'un nano-anneau d'or obtenu en lithographie électronique. (b) Image AFM d'un nano-anneau d'or. (c) Spectre d'extinction mesuré sur un ensemble de nano-anneaux d'or (courbe rouge en trait plein) et simulation du spectre d'extinction d'un nano-anneau d'or individuel (courbe bleue en pointillés).

sur la figure (V.5c) (courbe bleue en pointillés). La largeur de la résonance plasmon de surface du spectre expérimental mesurée sur une soixantaine d'objets est légèrement plus grande que celle obtenue théoriquement. Cela confirme la faible dispersion en taille et en forme des nano-anneaux d'or observée en MEB et en AFM.

3.2 Modes de vibration de nano-anneaux d'or individuels

3.2.1 a) Détection des vibrations acoustiques

Pour mesurer les propriétés acoustiques des anneaux d'or, nous avons utilisé le dispositif de spectroscopie pompe-sonde femtoseconde présenté au chapitre 3. Afin de maximiser le signal, la longueur d'onde des impulsions sonde a été choisie au point d'inflexion de la résonance [198] située à $\lambda=875$ nm. Pour exciter les nano-anneaux, nous avons utilisé le second harmonique généré dans un cristal de BBO à partir d'une fraction du train d'impulsion délivré par le laser. Les faisceaux pompe et sonde sont rendus colinéaires puis focalisés par un objectif de microscope de grandissement x50 et d'ouverture numérique NA=0.8. La puissance de pompe mesurée à l'entrée de l'objectif de microscope était de $300 \mu\text{W}$ et la puissance de sonde était extrêmement faible afin que son influence sur le système soit négligeable ($\simeq 5 \mu\text{W}$). La densité de puissance d'excitation est de l'ordre de $9 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ et la densité de puissance de sonde est voisine de $5 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$. Pour enregistrer le changement de transmission de la sonde, on sépare les impulsions pompe et sonde qui sont colinéaires à la sortie du microscope à l'aide de filtres colorés.

Tout d'abord, pour repérer les nano-anneaux sur l'échantillon, nous avons effectué une carte de transmission lorsque les impulsions pompe et sonde arrivent au même instant sur l'objet afin que le changement de transmission soit maximum [199] (pic au temps $t=0$ sur la figure (V.6b)). La figure (V.6a) présente une carte du changement de transmission obtenue au temps $t=0$ sur les nano-anneaux d'or. La périodicité et l'amplitude du signal détecté montrent que nous pouvons détecter des nanoparticules uniques. La dispersion des valeurs du changement de transmission entre les différents nano-objets reflète la distribution en forme et en taille des nano-anneaux sur l'échantillon. Cela illustre l'intérêt des études sur objets uniques qui s'affranchissent de cette hétérogénéité.

La figure (V.6b) présente le changement relatif de transmission mesuré sur un anneau individuel. Aux temps courts, la forte modification de la transmission relative provient de la perturbation de la distribution électronique puis de la thermalisation du système électrons-réseau [23, 200]. Aux temps plus longs, des oscillations périodiques sont superposées à une décroissance lente de la transmission. Cette décroissance lente de la transmission correspond au transfert d'énergie (thermalisation) entre le nano-objet et son environnement [201]. Les oscillations de la transmission sont liées à l'excitation de vibrations acoustiques du nano-anneau qui modulent la position de la RPS. Afin de fixer les idées, le changement de rayon de l'anneau associé au mode acoustique peut être calculé à partir des références [23, 184]. Dans nos conditions expérimentales, nous estimons la variation relative du rayon de l'anneau à quelques 10^{-4} .

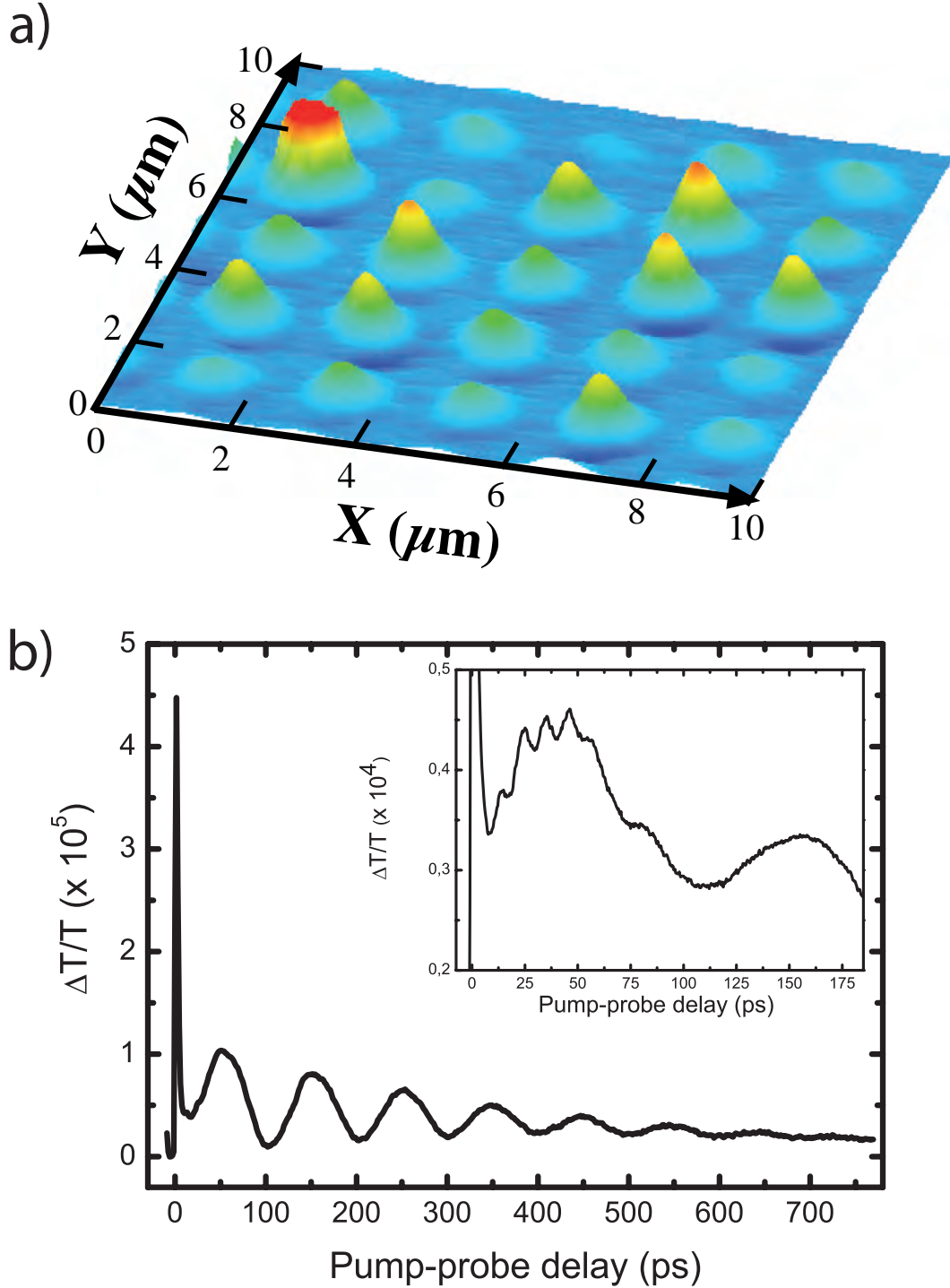


Figure V.6 – (a) Carte du changement de transmission au temps $t=0$ pompe-sonde (c'est-à-dire que la pompe et la sonde arrivent simultanément sur l'échantillon). (b) Changement relatif de la transmission $\Delta T/T$ sur un nano-anneau d'or individuel. L'insert est un agrandissement du signal pompe-sonde aux temps courts montrant les oscillations à deux périodes différentes.

La technique pompe-sonde est donc extrêmement sensible à la modification en taille des objets.

Après avoir soustrait les contributions à $\Delta T / T$ liées aux thermalisations électrons-réseau et nanoparticule/environnement, le changement relatif de transmission présente deux modes acoustiques de périodes très différentes. Le mode rapide, mis en évidence aux temps courts dans l'insert de la figure (V.6b), est caractérisé par une période proche de 13 ps. Ces oscillations peuvent être attribuées à un mode de vibration modulant la hauteur des objets qui a déjà été détecté sur des nano-prismes d'or [202]. Ce mode n'a pas été vu de façon systématique sur l'ensemble des objets sondés probablement à cause de l'amortissement important induit par le substrat dans le cas d'objets lithographiés.

Dans la suite, notre étude porte sur le mode de vibration de période voisine de 100 ps. Nous avons extrait la période de ce mode sur 20 nano-anneaux d'or individuels. L'extraction des périodes a été systématiquement réalisée par une analyse de Fourier et un ajustement direct du changement relatif de transmission dans le domaine temporel. Les deux procédures ont conduit à des résultats très similaires pour les valeurs des périodes. La figure (V.8b) présente sous la forme d'un histogramme la distribution des périodes détectées sur 20 nano-anneaux d'or individuels. La valeur moyenne de la période est de 99.8 ps et la distribution est caractérisée par un écart type de 8.6%. Etant donné la proportionnalité entre la période du mode de vibration acoustique et le diamètre des nanoparticules, le faible écart-type des périodes mesurées est cohérent avec la faible dispersion en taille des nano-anneaux déterminée par AFM et MEB. De plus, pour chaque nano-objet étudié, les oscillations détectées ont un comportement de type cosinus amorti. Cela est en accord avec les mesures de phase réalisées dans des conditions similaires pour de grandes nanoparticules et suggère que le mécanisme d'excitation du mode de vibration est majoritairement dû au mécanisme indirect de déplacement d'équilibre provenant de l'échauffement ultrarapide du réseau que nous avons décrit au 2)2)a) [23].

3.2.2 b) Identification du mode de vibration détecté

Les mesures réalisées sur des ensembles de nanoparticules ont montré que la réponse vibrationnelle de nanoparticules métalliques en spectroscopie résolue en temps est dominée par le mode basse fréquence de plus haute symétrie appelé mode de respiration [23].

Pour identifier le mode de vibration de période 100 ps, nous supposons que les nano-anneaux sont homogènes et isotropes et recherchons les modes de hautes symétries supportés par cette structure. En première approximation, l'influence du substrat est négligée et nous considérons les modes de vibration d'un anneau libre infiniment fin de diamètre D (figure (V.7)). Etant donnés les faibles déformations mises en jeu et la grande longueur d'onde du mode de vibration

V.3 Vibrations acoustiques de nano-anneaux d'or individuels :

acoustique étudié, l'équation de Navier-Stokes peut être utilisée pour interpréter nos mesures. La période du mode de vibration axisymétrique fondamental de cet anneau s'écrit alors sous la forme [203] :

$$T = \pi D \sqrt{\frac{\rho}{E}} \quad (\text{V.15})$$

où E est le module de Young et ρ la densité du métal. Le déplacement associé à ce mode est axisymétrique et ressemble au mode de respiration d'une nano-sphère (figure V.7). On s'attend

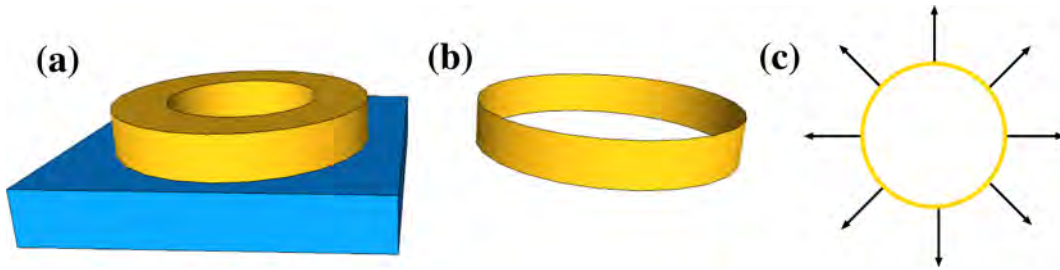


Figure V.7 – (a) Anneau d'or déposé sur un substrat. (b) Anneau d'or infiniment fin. (c) Vue en coupe des déplacements associés au mode axisymétrique fondamental.

donc à l'exciter efficacement lors d'une expérience pompe-sonde.

Diamètre (nm)	90	60	120	64
Période (ps)	140	93	187	100

Tableau V.1 – Evolution de la période du mode de vibration radial de respiration d'un anneau d'or infiniment fin et libre en fonction du diamètre de l'anneau.

En utilisant les constantes élastiques de l'or massif⁴, la période de ce mode de vibration a été calculée pour les diamètres moyen (90 nm), intérieur (60 nm) et extérieur (120 nm) des nano-anneaux d'or tirés des mesures AFM (tableau (V.1)). Le diamètre associé à la valeur moyenne de la période mesurée expérimentalement ($T=100$ ps) a également été calculée. Ces résultats montrent que ce modèle analytique permet d'obtenir l'ordre de grandeur des périodes mesurées. Cela signifie que le mode excité sur les nano-anneaux d'or est le mode de vibration axisymétrique fondamental.

Pour aller plus loin et interpréter l'écart entre le modèle analytique et les mesures, nous avons utilisé une méthode aux éléments finis (COMSOL) dans laquelle la forme réelle des

4. Les constantes élastiques du milieu massif peuvent être utilisées pour décrire la dynamique vibrationnelle des nanoparticules étudiées ici [178, 184, 204].

nano-anneaux et l'influence du substrat peuvent être pris en considération. Comme les objets ont été fabriqués par lithographie électronique, nous supposons que leurs propriétés mécaniques peuvent être décrites à partir des constantes élastiques de l'or polycristallin.

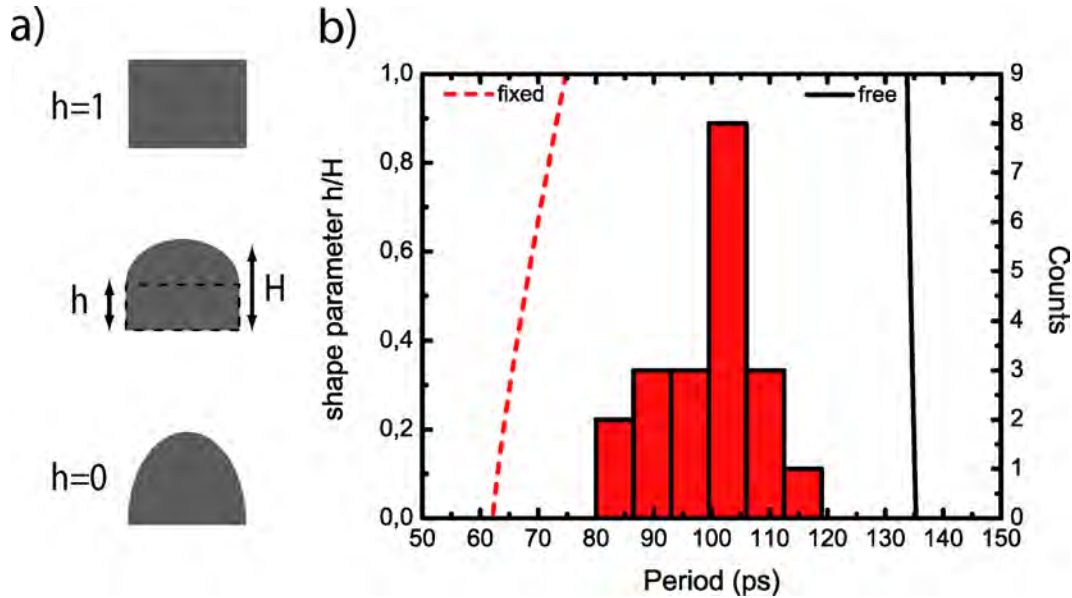


Figure V.8 – (a) Etude des effets de forme : un anneau de 22 nm de hauteur en accord avec les mesures AFM a été considéré et son profil varie entre une section rectangulaire ($h/H=1$) et une section elliptique ($h/H=0$). (b) Distribution des périodes du mode de vibration acoustique axisymétrique fondamental mesurées sur des anneaux d'or individuels. Représentation des périodes calculées pour des anneaux d'or ayant les profils décrits en (a) en fonction du paramètre h/H avec une condition libre (courbe noire pleine) ou fixe (pointillés rouges) à la surface.

Les périodes du mode de vibration axisymétrique fondamental associées à différentes formes d'anneaux ayant une largeur et une hauteur constantes (fixées à partir des mesures AFM) ont été représentées sur la figure (V.8). La section des anneaux évolue entre une forme rectangulaire pour $h/H=0$ et une demi-ellipse pour $h/H=1$. Pour étudier l'influence de l'adhésion au substrat, deux cas extrêmes ont été considérés : un anneau libre et un anneau dont la couche inférieure est fixée. La figure (V.8) montre les résultats des simulations numériques obtenus pour la période du mode de vibration axisymétrique fondamental associée à ces différentes configurations. Lorsque l'anneau est libre, la période du mode de respiration est toujours surestimée et la forme précise de la section de l'anneau n'influence que faiblement les résultats. Cette étude montre que la prise en compte de la forme réelle de l'objet ne suffit pas à décrire les périodes des modes de vibration mesurées expérimentalement et les résultats ainsi obtenus sont proches des résultats du simple modèle analytique. En revanche, lorsqu'on considère un nano-anneau fixé au substrat, les périodes calculées sont beaucoup plus courtes à cause de la réaction du substrat et la forme précise des objets a une plus grande importance que lorsque l'anneau était supposé libre. Des

calculs supplémentaires prenant en compte des variations de hauteur des nano-anneaux ou des modifications des constantes élastiques ne permettent pas d'obtenir un accord satisfaisant avec les mesures expérimentales.

Bien que les valeurs obtenues théoriquement ne permettent pas d'interpréter directement les résultats expérimentaux, l'encadrement des mesures par les deux configurations extrêmes considérées permet de conclure que la couche de chrome se trouvant sous les nano-objets d'or induit des conditions aux limites intermédiaires entre libre et fixe qui influencent les vibrations acoustiques des nano-anneaux.

3.3 Influence de l'environnement sur l'amortissement des vibrations acoustiques

3.3.1 a) Amortissement des vibrations

Les expériences résolues en temps sont un outil privilégié pour étudier les mécanismes de relaxation de l'énergie ainsi que leurs temps caractéristiques. En particulier, l'ajustement du changement relatif de transmission dans le domaine temporel permet d'extraire le temps d'amortissement des modes de vibration acoustiques. Cet amortissement peut faire intervenir :

- des processus homogènes dus à la relaxation intrinsèque du mode (interactions entre modes dans une nanoparticule)
- une relaxation issue du transfert d'énergie vers l'environnement
- une contribution hétérogène due aux différentes tailles, formes et environnements des objets dans l'échantillon

De précédentes études portant spécifiquement sur l'amortissement des vibrations acoustiques ont été menées sur des ensembles de nanoparticules. L'analyse des données nécessitait soit des échantillons très monodisperses soit des modèles complexes [174, 175]. Dans notre étude, la contribution hétérogène n'intervient pas puisque nous avons mesuré la dynamique vibrationnelle de nanoparticules individuelles. La possibilité de sonder les vibrations acoustiques de nano-objets individuels nous permet d'extraire directement des informations quantitatives sur la dissipation d'énergie d'un nano-objet vers son environnement à partir du temps d'amortissement.

Pour extraire le temps d'amortissement des vibrations acoustiques, on a simplement ajusté une fonction de type cosinus amorti afin de reproduire les oscillations du signal expérimental :

$$\frac{\Delta T}{T} = Ae^{-t/\tau} \cos\left(\frac{2\pi}{T}t - \phi\right). \quad (\text{V.16})$$

La figure (V.9) présente l'évolution temporelle de la transmission obtenue sur un nano-anneau ainsi que l'ajustement de l'équation (V.16) permettant d'extraire le temps d'amortissement τ des vibrations acoustiques. Ce temps traduit l'efficacité du couplage entre la nanostructure et son environnement : il va donc être très sensible à l'interface entre ces deux milieux.

La figure (V.10) présente sous la forme d'un histogramme les différents temps d'amortissement associés à des anneaux d'or positionnés dans l'air. La valeur moyenne obtenue sur 20 nano-anneaux individuels est de 311 ps et la distribution est caractérisée par un écart type de 27%. Cette dispersion est trois fois plus importante que celle associée aux mesures des périodes sur les mêmes objets et donc approximativement trois fois plus importantes que la dispersion en taille des objets dans l'échantillon. Le modèle de Lamb associé à une nanosphère élastique prédit que la période et le temps d'amortissement du mode de respiration sont tous deux proportionnels au diamètre des nano-objets. Cependant, nous n'avons observé aucune corrélation entre les distributions des valeurs de l'amortissement et des périodes mesurés sur les mêmes nano-objets individuels. Comme cela a déjà été évoqué, ces fortes fluctuations de l'amortissement sont probablement dues aux variations du couplage entre les nanoparticules métalliques et le substrat. Nos résultats obtenus sur des objets individuels sont consistants avec les résultats des expériences réalisées sur des ensembles de nanoparticules incluses dans une matrice de verre. En augmentant la pression de l'environnement, ces expériences ont montré que la modification du couplage mécanique a un plus grand impact sur le temps d'amortissement que sur les périodes [174]. Dans la suite, nous allons identifier et analyser les différentes contributions à l'amortissement du mode de vibration acoustique détecté.

3.3.2 b) Interprétation des amortissements : rôle de l'interface or/chrome

Le mode acoustique qui domine la réponse vibrationnelle des nano-anneaux d'or est le mode de vibration axisymétrique fondamental associé à un mouvement périodique de type expansion-contraction dans la direction radiale (voir figure (V.12)). Le déplacement associé à ce mode est donc très similaire à celui obtenu lors de l'excitation du mode radial fondamental d'une nano-sphère (mode de respiration). Par conséquent, une simple analogie avec le mode de respiration d'une nano-sphère peut être utilisée en première approximation pour interpréter les amortissements mesurés. Les propriétés des modes radiaux de vibration d'une nano-sphère sont décrits par l'équation (V.10) lorsqu'on considère une nano-sphère incluse dans une matrice

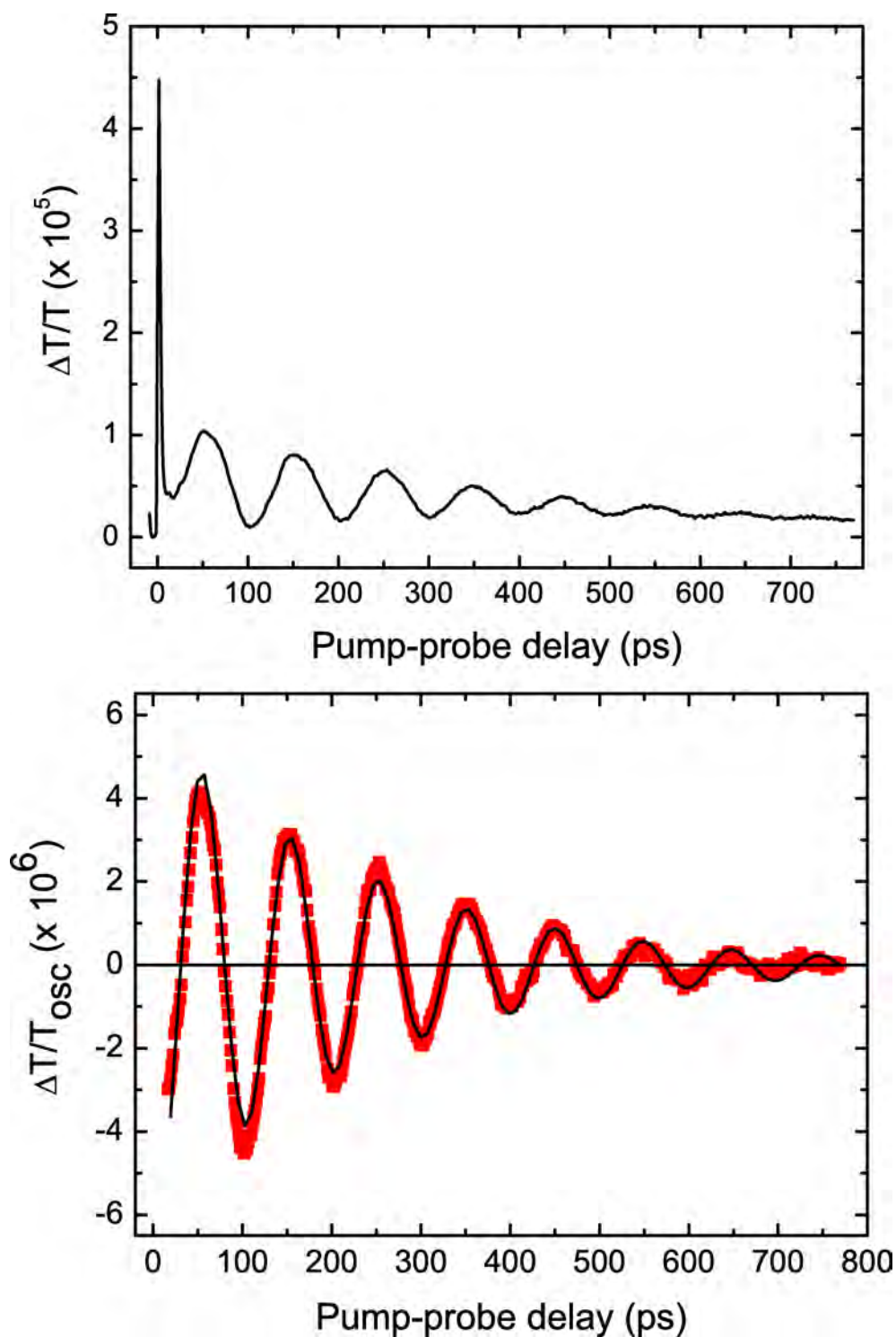


Figure V.9 – (a) Trace temporelle enregistrée en fonction du retard de l'impulsion sonde par rapport à l'impulsion pompe. (b) Extraction du signal oscillant (points rouges). La courbe noire correspond à l'ajustement de l'équation (V.16) sur le signal oscillant.

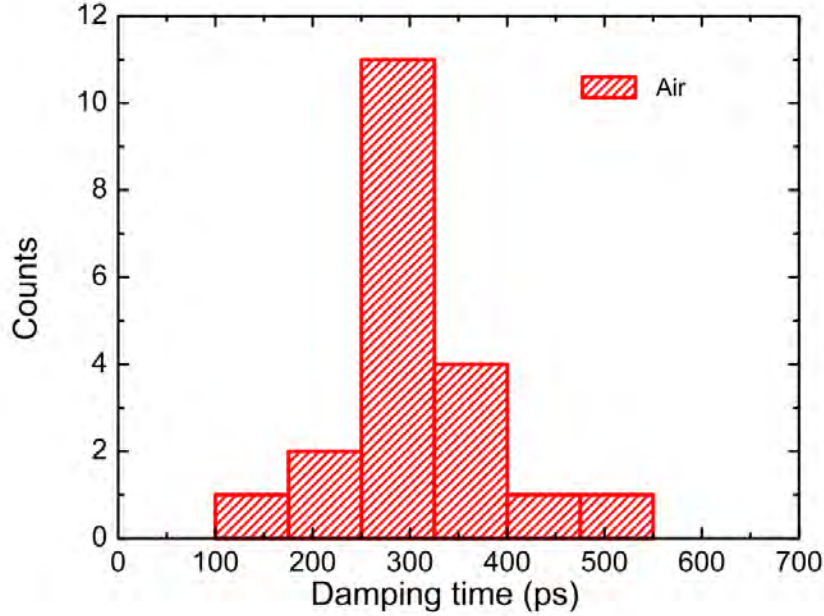


Figure V.10 – Histogramme des temps d'amortissement de nano-anneaux d'or déposés sur une couche de chrome et positionnés dans l'air.

infinie. L'amortissement du mode radial fondamental s'écrit (équation (V.13)) [182, 183] :

$$\gamma_{ok} = 1/\tau_{ok} = \frac{\text{Im}(x_R)v_L^{(s)}}{R} \quad (\text{V.17})$$

Le tableau ci dessous présente les propriétés élastiques du chrome, du quartz, de l'air, de l'or et du glycérol ainsi que la partie imaginaire des pulsations propres normalisées $\text{Im}(x_R)$ calculée en résolvant numériquement l'équation (V.10). La période du mode radial fondamental, reliée à la partie réelle de la pulsation réduite du mode propre $\text{Re}(x_R)$, n'est que très faiblement modifiée lors du changement d'environnement de l'objet. En revanche, la partie imaginaire de la pulsation réduite $\text{Im}(x_R)$ et donc l'amortissement (équation (V.17)) sont très sensibles aux propriétés élastiques de la matrice qui entoure l'objet. En effet, la capacité des ondes élastiques à sortir de la particule métallique pour se coupler dans l'environnement est directement reliée au désaccord des impédances acoustiques à l'interface entre la surface de la nanoparticule et la matrice dans le cas de milieux élastiques [174]. Il est important de noter que pour des liquides, ce modèle peut être insuffisant puisque la viscosité de la matrice n'est pas prise en considération. Cependant, l'influence de la viscosité sur l'amortissement n'est importante que pour des modes

V.3 Vibrations acoustiques de nano-anneaux d'or individuels :

Material	v_l (m.s ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	Z (x 10 ⁶ N.s.m ⁻³)	$Im(x_R)$
Chromium	6630	7.15	47.4	0.58
Quartz	5500	2.2	11.55	0.12
Glycerol	1904	1261	2.4	0.04
Air	346	1.18	408.10 ⁻⁶	≈ 0
Gold	3240	19300	62.5	

Tableau V.2 – Vitesse du son longitudinale, densité, impédance acoustique $Z = \rho v_l$ et modes propres normalisés $Im(x_R)$ du chrome, quartz, air, glycérol et or à température ambiante (300 K).

faisant intervenir des déplacements transverses de la surface à l'interface métal/liquide et pour de plus faibles tailles de nanoparticules (< 10 nm) [175, 205].

Le tableau V.2 montre que l'interface air/or est caractérisée par un fort désaccord des impédances acoustiques alors que l'accord d'impédance est relativement bon pour l'interface chrome/or. A cause du fort désaccord des impédances à l'interface air/or, les vibrations acoustiques ne peuvent pas se propager dans l'air ($Im(x_R) \simeq 0$). Par conséquent, la voie de dissipation principale de l'énergie élastique pour un nano-objet lithographié dans l'air provient de son interface avec le substrat. Dans notre cas, l'amortissement du mode de vibration axisymétrique fondamental se fait donc principalement par la couche d'adhésion de chrome et le substrat de quartz. De plus, les simulations de la période du mode de vibration nous ont montré que les nano-anneaux d'or ne sont ni fixés ni libres sur le substrat : l'accroche de l'anneau d'or sur la couche de chrome est intermédiaire entre ces deux cas. La grande dispersion des taux d'amortissement et l'absence de corrélation entre les distributions des périodes et des amortissements sur les mêmes nano-objets peuvent donc être attribuées aux différentes qualités d'interfaces entre les nano-anneaux d'or et la couche d'accroche de chrome et entre la couche d'accroche de chrome et le substrat de quartz. Notons que la lithographie électronique permet aujourd'hui de fabriquer des objets de forme et de taille contrôlées avec une faible dispersion. Cette faible hétérogénéité a notamment permis d'obtenir des propriétés optiques contrôlées. En revanche, l'adhésion de la couche d'or sur le substrat de verre n'est pas encore parfaitement maîtrisée. Notre étude sur objets individuels a permis de mettre en lumière l'influence de la couche d'accroche sur les propriétés mécaniques d'objets lithographiés et notamment sur le temps nécessaire au transfert d'énergie élastique vers l'environnement.

3.4 Changement de l'environnement des nano-anneaux

Pour aller plus loin dans l'étude de l'amortissement des vibrations acoustiques, nous avons modifié les propriétés élastiques du milieu entourant les anneaux d'or. Ce changement d'environnement permet d'ouvrir de nouvelles voies de relaxation. Dans ce paragraphe, on démontre sur des objets individuels que la modification de l'environnement permet de contrôler la dissipation de l'énergie entre des nanostructures et leur environnement (i.e. l'amortissement des modes de vibration acoustiques). De plus, la comparaison avec les mesures précédentes réalisées dans l'air nous permet d'analyser les différents couplages existants entre le nano-objet d'or et son environnement.

Pour cette étude, nous avons choisi de déposer du glycérol sur les nano-anneaux d'or. Comme l'indice optique du glycérol est plus élevé que celui de l'air, ce changement d'environnement a décalé la résonance plasmon de surface vers le rouge. Pour anticiper ce décalage et rester sur le flanc de la résonance plasmon de surface, la longueur d'onde de sonde a été décalée à 975 nm.

La figure (V.11b) présente une comparaison du signal pompe-sonde avec et sans glycérol. On observe sur cette figure que la période du mode de vibration acoustique est légèrement modifiée lors du changement d'environnement et que l'amortissement s'est largement accéléré en présence de glycérol. Nous avons effectué des mesures sur différents nano-anneaux en présence de glycérol et la distribution des amortissements mesurés est présentée sur la figure (V.11a). La comparaison entre les distributions des amortissements dans l'air et dans le glycérol amène deux remarques :

- le temps d'amortissement a largement diminué lorsque l'on a déposé du glycérol et la valeur moyenne est passée de 311 ps dans l'air à 128 ps dans le glycérol
- l'écart type de la distribution des amortissements est plus faible dans le glycérol que dans l'air : elle est passée de 27 % dans l'air à 13 % en présence de glycérol

Pour décrire l'amortissement des vibrations acoustiques en présence de glycérol, le modèle précédent associé à un environnement élastique ne peut plus être appliqué à cause de la viscosité importante du glycérol. Un travail récent sur l'étude de l'amortissement des modes acoustiques de bipyramides dans différents milieux a montré qu'un modèle avec conditions aux limites visqueuses ne permettaient pas de décrire correctement les amortissements mesurés dans le glycérol [175].

Pour interpréter nos mesures, nous utilisons un modèle simple. En supposant que la qualité du couplage élastique est uniforme sur la surface de l'anneau, le taux d'amortissement total par unité de surface γ_{tot} du mode de vibration axisymétrique peut être écrit comme la somme pondérée des contributions provenant de la dissipation d'énergie vers le substrat à travers

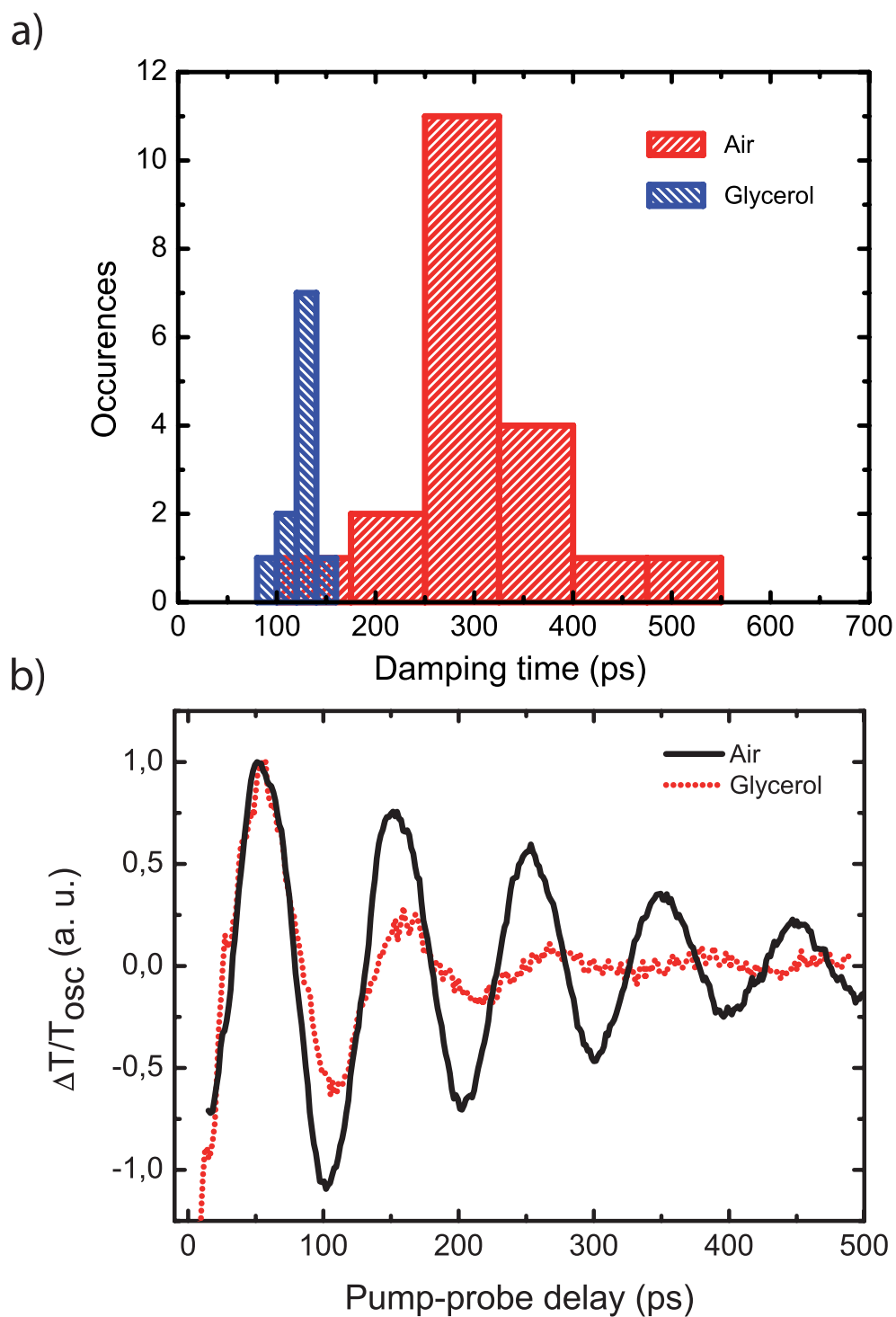


Figure V.11 – (a) Temps caractéristique de l'amortissement mesuré dans deux environnements différents : l'air (rouge) et le glycérol (bleu). (b) Contribution oscillante au changement de transmission mesuré sur un nano-anneau dans l'air (noir) et dans le glycérol (rouge).

Chapitre V. Spectroscopie femtoseconde de la dynamique vibrationnelle d'un nano-objet individuel

la surface du bas de l'anneau et vers l'environnement (air ou glycérol) à travers les surfaces latérales et la surface du dessus de l'anneau. En notant respectivement $\gamma_{Au/subs}$ et $\gamma_{Au/env}$ les taux d'amortissement par unité de surface associés à l'énergie élastique passant à travers la surface du bas de l'anneau notée S_b et à travers les surfaces latérales et la surface du dessus de l'anneau notée S_{env} , le taux d'amortissement total par unité de surface γ_{tot} s'écrit :

$$\gamma_{tot} = \gamma_{Au/subs} \frac{S_b}{S_t} + \gamma_{Au/env} \frac{S_{env}}{S_t} \quad (V.18)$$

Pour les nano-anneaux étudiés, le facteur géométrique intervenant dans le taux d'amortissement est : $S_b \approx S_t/3$ où $S_t = S_b + S_{env}$.

Lorsque les nano-anneaux sont dans l'air, le fort désaccord d'impédances acoustiques à l'interface or/air donne un taux d'amortissement $\gamma_{Au/air} \approx 0$ ($\text{Im}(x_R) \approx 0$ dans le tableau (V.2)). Par conséquent, le taux d'amortissement mesuré dans l'air γ_t^{air} est directement relié au taux d'amortissement métal/substrat :

$$\gamma_{Au/subs} \approx 3 \gamma_t^{air} \quad (V.19)$$

En revanche, lorsque les nano-anneaux sont recouverts de glycérol, les contributions de l'environnement et du substrat doivent être considérées ($\text{Im}(x_R) \neq 0$ dans le tableau (V.2)) :

$$\gamma_t^{glycerol} = \frac{1}{3} \gamma_{Au/subs} + \frac{2}{3} \gamma_{Au/glycerol} \quad (V.20)$$

En utilisant les équations (V.19) et (V.20), le rapport de l'amortissement provenant du substrat $\gamma_{Au/subs}$ et de celui issu du couplage avec le glycérol s'écrit :

$$\frac{\gamma_{Au/subs}}{\gamma_{Au/glycerol}} = \frac{2 \gamma_t^{air}}{\gamma_t^{glycerol} - \gamma_t^{air}} \quad (V.21)$$

En utilisant les valeurs moyennes des amortissements mesurés expérimentalement, on obtient :

V.3 Vibrations acoustiques de nano-anneaux d'or individuels :

$$\frac{2\gamma_t^{air}}{\gamma_t^{glycerol} - \gamma_t^{air}} \approx 1.4 \quad (\text{V.22})$$

D'un autre côté, les valeurs issues du modèle de Lamb (tableau (V.2)) et l'équation (V.17) permettent de calculer ce rapport puisque $v_L^{(s)}$ et R sont constants. Dans ce cas, on obtient $\gamma_{Au/Cr}/\gamma_{Au/glycerol}=3$ pour la chrome et $\gamma_{Au/quartz}/\gamma_{Au/glycerol}=14.5$ pour la couche de quartz. Ces deux valeurs sont nettement supérieures à la valeur mesurée expérimentalement. Cela indique que le mécanisme de couplage entre les nano-anneaux et le substrat est plus faible dans notre cas que celui prédit théoriquement. Le plus faible écart type sur la distribution des amortissements obtenu quand les nano-anneaux d'or sont entourés de glycérol peut être attribué au plus faible impact de la qualité de l'interface lorsque de nouvelles voies de dissipation ont été ouvertes. Autrement dit, puisque le couplage des vibrations à travers la surface du bas des nano-anneaux n'est plus la voie de relaxation prédominante, l'impact des fluctuations de la qualité de l'interfaces est moindre.

Bien que ce modèle permette d'interpréter nos mesures, il est à noter que le modèle de Lamb décrit des ondes de compression/dilatation caractérisées par un déplacement perpendiculaire à l'interface entre la nanosphère et son environnement. La figure (V.12a (resp. b)) présente

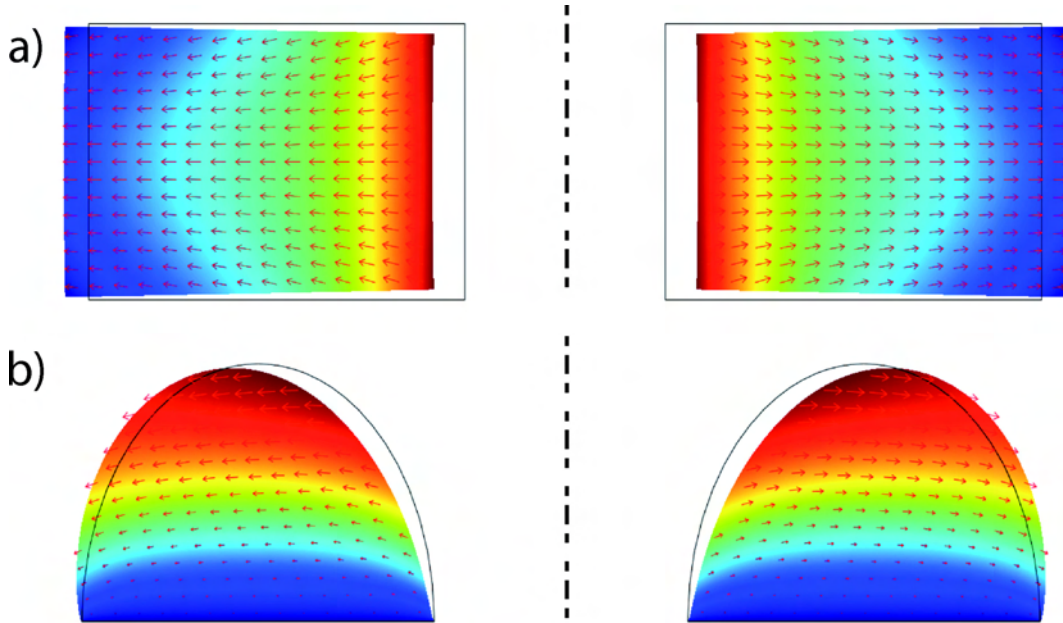


Figure V.12 – (a) Déplacements associés au mode de vibration axisymétrique fondamental d'un nano-anneau de section rectangulaire ($h/H=1$) qui est libre sur une surface de chrome. (b) Déplacements associés au mode de vibration axisymétrique fondamental d'un nano-anneau de section elliptique ($h/H=0$) qui est fixé.

les déplacements pour le mode axisymétrique fondamental (figure (V.8)) dans les cas où un nano-anneau d'or de forme rectangulaire (resp. elliptique) est libre (resp. fixée) sur une couche de chrome. Ces déplacements sont complexes et sont essentiellement parallèles à l'interface nano-anneau/substrat. Cela montre la limite de notre raisonnement fondé sur le modèle d'une nano-sphère pour interpréter les temps d'amortissement des modes de vibration acoustique. Un modèle plus précis devrait tenir compte de la forme précise des profils de déplacement mis en jeu, lesquels dans notre cas, semblent favoriser un transfert d'énergie élastique selon les parois des anneaux où le déplacement est quasi perpendiculaire à la surface, au détriment du transfert d'énergie vers le substrat (déplacement parallèle à l'interface). Cela semble donc confirmer nos conclusions dans la mesure où on a trouvé un couplage avec le substrat plus faible que celui prédit théoriquement avec le modèle de Lamb.

Cette étude de l'amortissement nous a permis de montrer sur des objets individuels qu'il était possible de contrôler le transfert d'énergie élastique en modifiant l'environnement d'un nano-objet. Cela nous a également permis d'analyser les différentes contributions intervenant dans ce transfert. La comparaison entre mesures expérimentales et simulations nous a finalement permis de discuter l'influence de l'environnement et des déplacements associés à un mode acoustique sur l'efficacité du transfert d'énergie.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, les vibrations acoustiques de nano-anneaux d'or individuels ont été étudiées en utilisant la spectroscopie pompe-sonde résolue en temps. Le rôle de l'interface particule / substrat sur la période et l'amortissement des vibrations acoustiques a été analysé. En déposant les nanoparticules métalliques dans un environnement ayant des propriétés élastiques différentes, un changement important de l'amortissement des vibrations acoustiques a été mis en évidence. Cela nous a permis de comparer le couplage entre une nanoparticule et son environnement par rapport à un milieu de référence. Nos résultats montrent que la dissipation d'énergie élastique vers le substrat est moins efficace que celle prévue par un modèle prenant en compte des ondes de compression perpendiculaires à l'interface particule/environnement. Cette sensibilité du temps d'amortissement des vibrations acoustiques à l'environnement permet d'utiliser des nano-objets plasmoniques comme sondes locales des propriétés élastiques d'un milieu.

Conclusion générale

Après avoir simulé la réponse optique en champ lointain et en champ proche de quelques nanostructures complexes fabriquées récemment, nous avons développé un outil pour identifier la nature des résonances en analysant la distribution des charges au sein de la nanostructure. Un développement multipolaire de cette distribution de charge nous a permis de mettre en évidence le rôle du couplage entre plusieurs objets ainsi que la longueur d'onde et la polarisation du champ incident sur la nature des modes mis en jeu.

Ensuite, la faculté des structures plasmoniques à localiser l'énergie en champ proche et à modifier la densité locale d'états photoniques a été utilisée pour modifier les propriétés d'émission d'un système quantique positionné à proximité. La dissipation associée aux nanostructures métalliques conduit à une inhibition de fluorescence à très courte distance (quelques nanomètres) qui limite l'exaltation de leur intensité d'émission. En partant d'expériences récentes, nous avons montré que la présence de nanostructures à proximité d'un centre émetteur permet de modifier sa statistique d'émission. En effet, la localisation du champ électrique et la distribution de la LDOS au voisinage des nanostructures permettent de contrôler, respectivement, le taux d'absorption et la durée de vie des états électroniques gouvernant le temps de dégrouement de photons du système émetteur. Les fortes exaltations d'intensité associées aux structures plasmoniques peuvent être utilisées pour obtenir des régimes de couplages forts caractérisés par des oscillations de Rabi mais ces derniers ne peuvent pas être obtenus à très courte distance à cause de l'augmentation extrêmement rapide du taux de désexcitation spontanée (contribution des modes évanescents).

D'un point de vue expérimental, des cartographies de l'intensité du champ électrique au voisinage de nanostructures plasmoniques ont été réalisées en utilisant la photoluminescence à deux photons (TPL). La possibilité de connaître la localisation de l'énergie en champ proche optique est très importante notamment pour modifier les propriétés de systèmes émetteurs voisins. En comparant les mesures de TPL à celles d'extinction sur les mêmes nano-objets,

nous avons mis en évidence les spécificités de cette technique (localisation du signal sur les structures et position des résonances légèrement différentes notamment). A l'aide d'un modèle simple, nous avons interprété les résultats expérimentaux. Cette étude indique qu'un spectre de TPL diffère d'un spectre de champ proche ou d'extinction à cause de la dépendance spectrale de la fonction réponse non linéaire. Comme celle-ci dépend des processus de relaxation dans le nano-objet, on s'attend à ce qu'elle soit liée à leurs qualités cristallographiques. Des études en cours au CEMES vont comparer l'intensité et les spectres de TPL de nano-objets lithographiés et colloïdaux pour répondre à cette problématique. Malgré cette limitation, le décalage spectral mesuré sur des nanostructures d'or est faible (environ 16 nm) et notre étude indique, en accord avec de précédents travaux, que les cartes de TPL permettent de connaître la distribution spatiale de l'énergie au voisinage des objets.

Après avoir étudié les propriétés associées à l'excitation de plasmon de surface, nous nous sommes intéressés à la dynamique de l'énergie absorbée par les nanostructures plasmoniques. En particulier, nous avons étudié le transfert d'énergie entre des nanostructures et leur environnement à travers les modes de vibration acoustiques. La résonance plasmon de surface est utilisée pour maximiser le changement de transmission associé aux modes de vibrations acoustiques excités et détectés par spectroscopie femtoseconde. Nous avons identifié les modes de vibration acoustiques excités sur des nano-anneaux d'or et nous avons discuté l'influence du couplage mécanique avec le substrat sur leurs périodes et leurs amortissements. En recouvrant les nano-objets de glycérol, nous avons mis en évidence, sur objets individuels, une forte diminution du temps d'amortissement associée à un meilleur transfert d'énergie élastique vers l'environnement. Cette étude ouvre la voie vers un contrôle de la dissipation d'énergie des nanoparticules métalliques et la conception de sondes mécaniques locales de l'environnement. Des applications prometteuses vers la détection optique de faibles masses et la détermination des propriétés élastiques à l'échelle nanométrique de nano-objets devraient se développer à partir d'expériences similaires (détection de molécules ou bactéries greffées sur des nano-objets, ...).

Bibliographie

- [1] Mark L. Brongersma, John W. Hartman, and Harry A. Atwater. Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit. *Phys. Rev. B*, 62(24) :R16356–R16359, Dec 2000.
- [2] William L. Barnes, Alain Dereux, and Thomas W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950) :824–830, August 2003.
- [3] R. M. Dickson and L. A. Lyon. Unidirectional plasmon propagation in metallic nanowires. *J. Phys. Chem. B*, 104(26) :6095–6098, Jun 2000.
- [4] J. C. Weeber, Y. Lacroute, and A. Dereux. Optical near-field distributions of surface plasmon waveguide modes. *Phys. Rev. B*, 68(11) :115401, Sep 2003.
- [5] J. C. Weeber, , M. U. González, A. L. Baudrion, and Dereux A. Surface plasmon routing along right angle bent metal strips. *Appl. Phys. Lett.*, 87(22) :221101, 2005.
- [6] N. Pleros, K. Vysokinos, S. Papaioannou, D. Fitsios, O. Tsilipakos, A. Pitilakis, E. Kriezis, A. Miliou, T. Tekin, M. Baus, M. Karl, D. Kalavrouziotis, I. Giannoulis, H. Avramopoulos, N. Djellali, J. C. Weeber, L. Markey, A. Dereux, J. Gosciniaç, and S. Bozhevolnyi. Tb/s Switching Fabrics for Optical Interconnects Using Heterointegration of Plasmonics and Silicon Photonics : The FP7 PLATON Approach. In *2010 23RD annual meeting of the IEEE Photonics Society*, pages 165–166. IEEE Photon Soc, 2010. 23rd Annual Meeting of the IEEE Photonics-Society, Denver, CO, NOV 07-11, 2010.
- [7] K. H. Drexhage. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *Journal of Luminescence*, 1-2 :693–701, 1970.

- [8] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey. Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface. *J. Chem. Phys.*, 60(7) :2744–2748, 1974.
- [9] Metiu H. Surface enhanced spectroscopy. *Progress in Surface Science*, 17(3-4) :153 – 320, 1984.
- [10] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 96(11) :113002–4, March 2006.
- [11] S. Kühn, U. Hakanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.*, 97(1) :017402–, July 2006.
- [12] A. Cuche, A. Drezet, Y. Sonnefraud, O. Faklaris, F. Treussart, J. F. Roch, and S. Huant. Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip. *Opt. Express*, 17(22) :19969–19980, October 2009.
- [13] S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, and O. Benson. Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature. *Nano Lett.*, 9(4) :1694–1698, April 2009.
- [14] J. Grandidier, G. Colas des Francs, S. Massenot, A. Bouhelier, L. Markey, J. C. Weeber, C. Finot, and A. Dereux. Gain-assisted propagation in a plasmonic waveguide at telecom wavelength. *Nano Lett.*, 9(8) :2935–2939, August 2009.
- [15] J. Grandidier, G. Colas des Francs, L. Markey, A. Bouhelier, S. Massenot, J. C. Weeber, and A. Dereux. Dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides on a finite-width metal strip. *Appl. Phys. Lett.*, 96(6) :063105, February 2010.
- [16] G. Colas des Francs, P. Bramant, J. Grandidier, A. Bouhelier, J. C. Weeber, and A. Dereux. Optical gain, spontaneous and stimulated emission of surface plasmon polaritons in confined plasmonic waveguide. *Opt. Express*, 18(16) :16327–16334, August 2010.
- [17] V. K. Lin, S. L. Teo, R. Marty, A. Arbouet, C. Girard, E. Alarcon-Llado, S. H. Liu, M. Y. Han, S. Tripathy, and A. Mlayah. Dual wavelength sensing based on interacting gold nanodisk trimers. *Nanotechnology*, 21(30) :305501, 2010.
- [18] C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, and S. Mann. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis. *J. Mater. Chem.*, 12 :1765, 2002.

- [19] E. Dujardin, C. Peet, G. Stubbs, J. N. Culver, and S. Mann. Organization of metallic nanoparticles using tobacco mosaic virus templates. *NanoLett*, 3(3) :413, February 2003.
- [20] S. Lin, M. Li, E. Dujardin, C. Girard, and S. Mann. One-dimensional plasmon coupling by facile self-assembly of gold nanoparticles into branched chain networks. *Advanced Materials*, 17(21) :2553, November 2005.
- [21] F. Bonell, A. Sanchot, E. Dujardin, R. Pechou, C. Girard, M. Li, and S. Mann. Processing and near-field optical properties of self-assembled plasmonic nanoparticle networks. *J. Chem. Phys.*, 130(3) :034702, January 2009.
- [22] S. S. Acimovic, M. P. Kreuzer, M. U. Gonzalez, and R. Quidant. Plasmon near-field coupling in metal dimers as a step toward single-molecule sensing. *ACS Nano*, 3(5) :1231–1237, 2009. PMID : 19385661.
- [23] G. V. Hartland. Coherent excitation of vibrational modes in metallic nanoparticles. *Annual Review of Physical Chemistry*, 57(1) :403–430, 2006.
- [24] A. Tchebotareva, P. Ruijgrok, P. Zijlstra, and M. Orrit. Probing the acoustic vibrations of single metal nanoparticles by ultrashort laser pulses. *Laser & Photon. Rev.*, 4(5) :581–597, 2010.
- [25] G. Baffou, R. Quidant, and C. Girard. Heat generation in plasmonic nanostructures : Influence of morphology. *Appl. Phys. Lett.*, 94(15) :153109, April 2009.
- [26] G. Baffou, C. Girard, and R. Quidant. Mapping heat origin in plasmonic structures. *Phys. Rev. Lett.*, 104(13) :136805, April 2010.
- [27] J. K. Gimzewski, B. Reihl, J. H. Coombs, and R. R. Schlittler. Photon emission with the scanning tunneling microscope. *Physik B Condensed Matter*, 72 :497–501, 1988. 10.1007/BF01314531.
- [28] P. Johansson, R. Monreal, and P. Apell. Theory for light emission from a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 42(14) :9210–9213, Nov 1990.
- [29] R. Berndt, J. K. Gimzewski, and P. Johansson. Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 67(27) :3796–3799, Dec 1991.

- [30] T Wang, E Boer-Duchemin, Y Zhang, G Comtet, and G Dujardin. Excitation of propagating surface plasmons with a scanning tunnelling microscope. *Nanotechnology*, 22(17) :175201, 2011.
- [31] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny. Electrical excitation of surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, 106(22) :226802, Jun 2011.
- [32] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, New York, 1995.
- [33] M. Faraday. The bakerian lecture : Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 :145–181, January 1857.
- [34] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Ann Phys Vierte Folge*, 25(3) :377–445, 1908.
- [35] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$. *Appl. Phys. Lett.*, 44(7) :651–653, April 1984.
- [36] D. Courjon, K. Sarayedine, and M. Spajer. Scanning tunneling optical microscopy. *Opt. Com.*, 71(1-2) :23–28, May 1989.
- [37] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell. New form of scanning optical microscopy. *Phys. Rev. B*, 39(1) :767–, January 1989.
- [38] D. Courjon and C. Bainier. *Le champ proche optique*. 2001.
- [39] P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, T. H. Taminiau, N. F. van Hulst, and R. Quindant. Spectroscopic mode mapping of resonant plasmon nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 101(11) :116805–, September 2008.
- [40] M. W. Knight, J. Fan, F. Capasso, and N. J. Halas. Influence of excitation and collection geometry on the dark field spectra of individual plasmonic nanostructures. *Opt. Express*, 18(3) :2579–2587, February 2010.
- [41] D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit. Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers. *Science*, 297(5584) :1160–1163, Aug 2002.

- [42] S. Berciaud, L. Cognet, and B. Lounis. Photothermal absorption spectroscopy of individual semiconductor nanocrystals. *Nano Lett*, 5(11) :2160–2163, Nov 2005.
- [43] A. Arbouet, D. Christofilos, S. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, L. Billaud, and M. Broyer. Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption. *Phys Rev Lett*, 93(12) :127401, Sep 2004.
- [44] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. 1998.
- [45] C. Girard. Near fields in nanostructures. *Rep. Prog. Phys.*, 68(8) :1883–, 2005.
- [46] F. Hao and P. Nordlander. Efficient dielectric function for fdtd simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 446(1-3) :115–118, September 2007.
- [47] B. T. Draine. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophysical Journal*, 333(2) :848–872, October 1988.
- [48] G. S. Agarwal. Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. ii. theory of dispersion forces. *Phys. Rev. A*, 11(1) :243–252, Jan 1975.
- [49] O. J. F. Martin, C. Girard, and A. Dereux. Generalized field propagator for electromagnetic scattering and light confinement. *Phys. Rev. Lett.*, 74(4) :526–, January 1995.
- [50] C. Girard, E. Dujardin, G. Baffou, and R. Quidant. Shaping and manipulation of light fields with bottom-up plasmonic structures. *New Journal of Physics*, 10 :105016, October 2008.
- [51] G. Colas des Francs. *PhD Optique sub-longueur d’onde et fluorescence moléculaire perturbée*. PhD thesis, CEMES, 2002.
- [52] C. Girard, A. Dereux, and J. C. Weeber. Near-field optical contrasts in the fresnel evanescent wave. *Phys. Rev. E*, 58(1) :1081–, July 1998.
- [53] E. Devaux. *Détection du champ magnétique optique au voisinage de nanostructures*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2000.
- [54] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. 1975.
- [55] E. N. Economou. *Green’s function in quantum physics*, volume 7. 1983.

- [56] M. Paulus and O. J. F. Martin. Light propagation and scattering in stratified media : a green's tensor approach. *J. Opt. Soc. Am. A*, 18(4) :854–861, April 2001.
- [57] L. Novotny and B. Hecht. *Principle of nano-optics*. 2006.
- [58] R. Carminati and J. J. Greffet. Near-field effects in spatial coherence of thermal sources. *Phys. Rev. Lett.*, 82(8) :1660–1663, Feb 1999.
- [59] C. Girard, C. Joachin, and S. Gauthier. The physics of the near-field. *Rep. Prog. Phys.*, 63(6) :893–, 2000.
- [60] J. C. Weeber. *Diffraction en champ proche optique. Analyse des images de microscopie à effet tunnel optique*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2000.
- [61] S. Tripathy, R. Marty, V. K. Lin, S. L. Teo, E. Ye, A. Arbouet, L. Saviot, C. Girard, M. Y. Han, and A. Mlayah. Acousto-plasmonic and surface-enhanced raman scattering properties of coupled gold nanospheres/nanodisk trimers. *Nano Letters*, 11(2) :431–437, 2011.
- [62] S. L. Teo, V. K. Lin, R. Marty, N. Large, E. A. Llado, A. Arbouet, C. Girard, J. Aizpurua, S. Tripathy, and A. Mlayah. Gold nanoring trimers : a versatile structure for infrared sensing. *Opt. Express*, 18(21) :22271–22282, October 2010.
- [63] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Kaumill, Garnett W. Bryant, and F. J. Garcia de Abajo. Optical properties of gold nanorings. *Phys. Rev. Lett.*, 90(5) :057401–, February 2003.
- [64] P. Nordlander. The ring : A leitmotif in plasmonics. *ACS Nano*, 3(3) :488–492, March 2009.
- [65] S. Enoch, R. Quidant, and G. Badenes. Optical sensing based on plasmon coupling in nanoparticle arrays. *Opt. Express*, 12(15) :3422–3427, July 2004.
- [66] J. Aizpurua, G. W. Bryant, L. J. Richter, F. J. Garcia de Abajo, B. K. Kelley, and T. Mallouk. Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 71(23) :235420–13, June 2005.
- [67] N. Large, J. Aizpurua, V. K. Lin, S. L. Teo, R. Marty, S. Tripathy, and A. Mlayah. Plasmonic properties of gold ring-disk nano-resonators : fine shape details matter. *Opt. Express*, 19(6) :5587–5595, Mar 2011.

- [68] I Romero, J Aizpurua, GW Bryant, and Garcia. Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : Singular response in the limit of touching dimers. *Opt. Express*, 14(21) :–, 2006.
- [69] R. Marty, G. Baffou, A. Arbouet, C. Girard, and R. Quidant. Charge distribution induced inside complex plasmonic nanoparticles. *Opt. Express*, 18(3) :3035–3044, February 2010.
- [70] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz. Field polarization and polarization charge distributions in plasmon resonant nanoparticles. *New Journal of Physics*, 2(1) :27, 2000.
- [71] J. Kottmann and O. J. F. Martin. Plasmon resonant coupling in metallic nanowires. *Opt. Express*, 8(12) :655–663, Jun 2001.
- [72] E. K. Payne, K. L. Shuford, S. Park, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin. Multipole plasmon resonances in gold nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 110(5) :2150–2154, 2006.
- [73] K. L. Shuford, M. A. Ratner, and G. C. Schatz. Multipolar excitation in triangular nanoprisms. *J. Chem. Phys.*, 123(11) :114713, 2005.
- [74] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms. *Nano Lett.*, 6(9) :2060–2065, 2006.
- [75] N. Felidj, J. Grand, G. Laurent, J. Aubard, G. Levi, A. Hohenau, N. Galler, F. R. Aussenegg, and J. R. Krenn. Multipolar surface plasmon peaks on gold nanotriangles. *J. Chem. Phys.*, 128(9) :094702, 2008.
- [76] J. R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and J. C. Weeber. Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 77(21) :3379–3381, 2000.
- [77] M. W. Chu, V. Myroshnychenko, C. H. Chen, J. P. Deng, C. Y. Mou, and F. J. Garcia de Abajo. Probing bright and dark surface-plasmon modes in individual and coupled noble metal nanoparticles using an electron beam. *Nano Lett.*, 9(1) :399–404, 2009.
- [78] A. L. Koh, K. Bao, I. Khan, W. E. Smith, G. Kothleitner, P. Nordlander, S. A. Maier, and D. W. McComb. Electron energy-loss spectroscopy (eels) of surface plasmons in single silver nanoparticles and dimers : Influence of beam damage and mapping of dark modes. *ACS Nano*, 3(10) :3015–3022, 2009. PMID : 19772292.

- [79] M. Liu, T. W. Lee, S. K. Gray, P. Guyot-Sionnest, and M. Pelton. Excitation of dark plasmons in metal nanoparticles by a localized emitter. *Phys. Rev. Lett.*, 102(10) :107401, Mar 2009.
- [80] H. Wang, Y. Wu, B. Lassiter, C. L. Nehl, J. H. Hafner, P. Nordlander, and N. J. Halas. Symmetry breaking in individual plasmonic nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(29) :10856–10860, 2006.
- [81] F. Hao, P. Nordlander, Y. Sonnefraud, P. V. Dorpe, and S. A. Maier. Tunability of subradiant dipolar and fano-type plasmon resonances in metallic ring/disk cavities : Implications for nanoscale optical sensing. *ACS Nano*, 3(3) :643–652, 2009.
- [82] A. Christ, O. J. F. Martin, Y. Ekinici, N. A. Gippius, and S. G. Tikhodeev. Symmetry breaking in a plasmonic metamaterial at optical wavelength. *Nano Lett.*, 8(8) :2171–2175, 2008. PMID : 18578551.
- [83] N. Verellen, Y. Sonnefraud, H. Sobhani, F. Hao, V. V. Moshchalkov, P. V. Dorpe, P. Nordlander, and S. A. Maier. Fano resonances in individual coherent plasmonic nanocavities. *Nano Lett.*, 9(4) :1663–1667, 2009.
- [84] A. D. Buckingham. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces. *Adv. Chem. Phys.*, 12 :107, 1967.
- [85] B. J. Messinger, K. U. von Raben, R. K. Chang, and P. W. Barber. Local fields at the surface of noble-metal microspheres. *Phys. Rev. B*, 24(2) :649–, July 1981.
- [86] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. *Nature*, 363(6429) :524–527, June 1993.
- [87] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science*, 262(5131) :218–220, 1993.
- [88] A. D. McLachlan. Van der waals forces between an atom and a surface. *Molecular Physics*, 7(4) :381–388, 1964.
- [89] E. Zaremba and W. Kohn. Van der waals interaction between an atom and a solid surface. *Phys. Rev. B*, 13(6) :2270–2285, Mar 1976.
- [90] F. D. Stefani, K. Vasilev, N. Bocchio, N. Stoyanova, and M. Kreiter. Surface-plasmon-mediated single-molecule fluorescence through a thin metallic film. *Phys. Rev. Lett.*, 94(2) :023005, Jan 2005.

- [91] G. P. Wiederrecht, J. E. Hall, and A. Bouhelier. Control of molecular energy redistribution pathways via surface plasmon gating. *Phys. Rev. Lett.*, 98(8) :083001, Feb 2007.
- [92] H. Rigneault, J. Capoulade, J. Dintinger, J. Wenger, N. Bonod, E. Popov, T. W. Ebbesen, and P. F. Lenne. Enhancement of single-molecule fluorescence detection in subwavelength apertures. *Phys. Rev. Lett.*, 95(11) :117401, Sep 2005.
- [93] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sanchez-Gil, and J. Gomez Rivas. Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas. *Nano Letters*, 7(9) :2871–2875, September 2007.
- [94] P. Viste, J. Plain, R. Jaffiol, A. Vial, P. M. Adam, and P. Royer. Enhancement and quenching regimes in metal, semiconductor hybrid optical nanosources. *ACS Nano*, 4(2) :759–764, 2010. PMID : 20050695.
- [95] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, and M. D. Lukin. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature*, 450(7168) :402–406, November 2007.
- [96] G. Wrigge, I. Gerhardt, J. Hwang, G. Zumofen, and V. Sandoghdar. Efficient coupling of photons to a single molecule and the observation of its resonance fluorescence. *Nat Phys*, 4(1) :60–66, January 2008.
- [97] T. M. Babinec, J. Hausmann, Birgit, M. Khan, Y. Zhang, J. R. Maze, P. R. Hemmer, and M. Loncar. A diamond nanowire single-photon source. *Nat Nano*, 5(3) :195–199, March 2010.
- [98] A. Cuche, O. Mollet, A. Drezet, and S. Huant. Deterministic quantum plasmonics. *Nano Lett.*, 10(11) :4566–4570, 2010.
- [99] V. V. Klimov and V. S. Letokhov. Resonant energy exchange at nanoscale curved interface. *Chem. Phys. Lett.*, 285(5-6) :313 – 320, 1998.
- [100] H. Xu, X. H. Wang, M. P. Persson, H. Q. Xu, M. Käll, and P. Johansson. Unified treatment of fluorescence and raman scattering processes near metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24) :243002, Dec 2004.
- [101] C. Girard, O. J. F. Martin, G. Leveque, G. Colas des Francs, and A. Dereux. Generalized bloch equations for optical interactions in confined geometries. *Chem. Phys. Lett.*, 404(1-3) :44 – 48, 2005.

- [102] G. Colas des Francs, C. Girard, M. Juan, and A. Dereux. Energy transfer in near-field optics. *J Chem Phys*, 123(17) :174709, Nov 2005.
- [103] R. Carminati, J. J. Greffet, C. Henkel, and J. M. Vigoureux. Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle. *Opt. Com.*, 261(2) :368 – 375, 2006.
- [104] G. Colas des Francs, C. Girard, T. Laroche, G. Leveque, and O. J. F. Martin. Theory of molecular excitation and relaxation near a plasmonic device. *J. Chem. Phys.*, 127(3) :034701, July 2007.
- [105] G. Baffou, C. Girard, E. Dujardin, G. C. D. Francs, and O. J. F. Martin. Molecular quenching and relaxation in a plasmonic tunable system. *Phys. Rev. B*, 77(12) :121101, March 2008.
- [106] G. Colas des Francs, A. Bouhelier, E. Finot, J. C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, and E. Dujardin. Fluorescence relaxation in the near-field of a mesoscopic metallic particle : distance dependence and role of plasmon modes. *Opt. Express*, 16(22) :17654–17666, October 2008.
- [107] G. Colas des Francs, G. Sanchez-Mosteiro, M. Ujue-Gonzalez, L. Markey, N. van Hulst, and A. Dereux. Single molecules probe local density of modes (ldos) around photonic nanostructures. *Journal of Microscopy*, 229(2) :210–216, 2008.
- [108] J. B. Khurgin, G. Sun, and R. A. Soref. Practical limits of absorption enhancement near metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 94(7) :071103, 2009.
- [109] J. B. Khurgin, G. Sun, and R. A. Soref. Electroluminescence efficiency enhancement using metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 93(2) :021120, 2008.
- [110] G. Sun, J. B. Khurgin, and R. A. Soref. Practical enhancement of photoluminescence by metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 94(10) :101103, 2009.
- [111] J. Cohen-Tannoudji, C.; Dupont-Roc and G. Grynberg. *Processus d’interaction entre photons et atomes*. EDP Sciences, 1996.
- [112] R. Loudon. *The quantum theory of light*. 2000.
- [113] O. Labeau, Ph. Tamarat, H. Courtois, G. S. Agarwal, and B. Lounis. Laser-induced resonance shifts of single molecules self-coupled by a metallic surface. *Phys. Rev. Lett.*, 98(14) :143003, Apr 2007.

- [114] G. Colas des Francs, C. , J. C. Weeber, C. Chicane, T. David, A. Dereux, and D. Peyrade. Optical analogy to electronic quantum corrals. *Phys. Rev. Lett.*, 86(21) :4950–, May 2001.
- [115] C. Girard, T. David, C. Chicanne, A. Mary, G. Colas des Francs, E. Bourillot, J. C. Weeber, and A. Dereux. Imaging surface photonic states with a circularly polarized tip. *Europhys. Lett.*, 68(6) :797–803, 2004.
- [116] C. Chicanne, T. David, R. Quidant, J. C. Weeber, Y. Lacroute, E. Bourillot, A. Dereux, G. Colas des Francs, and C. Girard. Imaging the local density of states of optical corrals. *Phys. Rev. Lett.*, 88(9) :097402–, February 2002.
- [117] R. Ruppin. Decay of an excited molecule near a small metal sphere. *J. Chem. Phys.*, 76(4) :1681–1684, 1982.
- [118] W. L. Barnes. Fluorescence near interfaces : The role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics*, 45(4) :661–699, 1998.
- [119] W. Tröbsinger, A. Kramer, M. Kreiter, B. Hecht, and U. P Wild. Single-molecule near-field optical energy transfer microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 81(11) :2118–2120, 2002.
- [120] F. J. Garcia de Abajo and M. Kociak. Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100(10) :106804–, March 2008.
- [121] U. Hohenester, H. Ditlbacher, and J. R. Krenn. Electron-energy-loss spectra of plasmonic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 103(10) :106801–, August 2009.
- [122] H. G. Frey, S. Witt, K. Felderer, and R. Guckenberger. High-resolution imaging of single fluorescent molecules with the optical near-field of a metal tip. *Phys. Rev. Lett.*, 93(20) :200801, Nov 2004.
- [123] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey. *Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces*, volume 37. John Wiley and Sons, Inc., 1978.
- [124] M. Orrit. Photon statistics in single molecule experiments. *Single Molecules*, 3(5-6) :255–265, 2002.
- [125] Y. Zheng and F. L. H. Brown. Single-molecule photon counting statistics via generalized optical bloch equations. *Phys. Rev. Lett.*, 90(23) :238305, Jun 2003.

- [126] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys. Rev. Lett.*, 69(10) :1516–1519, Sep 1992.
- [127] R. Brouri, A. Beveratos, J. P. Poizat, and P. Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Opt. Lett.*, 25(17) :1294–1296, Sep 2000.
- [128] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J. P. Poizat, and P. Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Phys. Rev. A*, 64(6) :061802, Nov 2001.
- [129] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. *Phys. Rev. Lett.*, 85(2) :290–293, Jul 2000.
- [130] Y. Sonnefraud, A. Cuche, O. Faklaris, J. P. Boudou, Sauvage T., J. F. Roch, F. Treussart, and S. Huant. Diamond nanocrystals hosting single nitrogen-vacancy color centers sorted by photon-correlation near-field microscopy. *Opt. Lett.*, 33(6) :611–613, Mar 2008.
- [131] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature*, 177(4497) :27–29, January 1956.
- [132] Li Yao-Yi, Cheng Mu-Tian, Zhou Hui-Jun, Liu Shao-Ding, and Wang Qu-Quan. Second-order correlation function of the photon emission from a single quantum dot. *Chinese Physics Letters*, 22(11) :2960, 2005.
- [133] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, A. Stacey, J. McCallum, A. D. Greentree, and S. Prawer. Two-level ultrabright single photon emission from diamond nanocrystals. *Nano Lett.*, 9(9) :3191–3195, 2009. PMID : 19670845.
- [134] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. Sellars, J. Twamley, L. Brown, A. Barnard, T. Plakhotnik, A. V., Zvyagin, and J. R., Rabeau. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. *Nat Nano*, 5(5) :345–349, May 2010.
- [135] R. Marty, A. Arbouet, V. Paillard, C. Girard, and G. C. des Francs. Photon antibunching in the optical near field. *Phys. Rev. B*, 82(8) :081403, August 2010.
- [136] D. E. Chang, A. S. Sørensen, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin. Strong coupling of single emitters to surface plasmons. *Phys. Rev. B*, 76(3) :035420, Jul 2007.

- [137] B. R. Mollow. Power spectrum of light scattered by two-level systems. *Phys. Rev.*, 188(5) :1969–1975, Dec 1969.
- [138] Y. Gu, L. Huang, O. J. F. Martin, and Q. Gong. Resonance fluorescence of single molecules assisted by a plasmonic structure. *Phys. Rev. B*, 81(19) :193103, May 2010.
- [139] J. C. Weeber, E. Bourillot, A. Dereux, J. P. Goudonnet, Y. Chen, and C. Girard. Observation of light confinement effects with a near-field optical microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 77(27) :5332–, December 1996.
- [140] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, and B. Lounis. Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles. *Nano Lett*, 5(3) :515–518, Mar 2005.
- [141] M. A. van Dijk, A. L. Tchebotareva, M. Orrit, M. Lippitz, S. Berciaud, D. Lasne, L. Cognet, and B. Lounis. Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(30) :3486–3495, 2006.
- [142] O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallee, J. R. Huntzinger, P. Billaud, and M. Broyer. Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization. *Appl. Phys. Lett.*, 88(6) :063109–3, February 2006.
- [143] O. L. Muskens, G. Bachelier, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Brioude, X. Jiang, and M.-P. Pileni. Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod. *J. Phys. Chem. C*, 112(24) :8917–8921, 2008.
- [144] O. L. Muskens, P. Billaud, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallée. Optical extinction spectrum of a single metal nanoparticle : Quantitative characterization of a particle and of its local environment. *Phys. Rev. B*, 78(20) :205410, Nov 2008.
- [145] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, P. V. Ruijgrok, and M. Orrit. Room-temperature detection of a single molecule, Å absorption by photothermal contrast. *Science*, 330(6002) :353–356, 2010.
- [146] P. Kukura, M. Celebrano, A. Renn, and V. Sandoghdar. Single-Molecule Sensitivity in Optical Absorption at Room Temperature. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(23) :3323–3327, Dec 2010.
- [147] M. Celebrano, P. Kukura, A. Renn, and V. Sandoghdar. Single-molecule imaging by optical absorption. *Nat Photon*, 5(2) :95–98, February 2011.

- [148] A. Bartels, F. Hudert, C. Janke, T. Dekorsy, and K. Kohler. Femtosecond time-resolved optical pump-probe spectroscopy at kilohertz-scan-rates over nanosecond-time-delays without mechanical delay line. *Appl. Phys. Lett.*, 88(4) :041117, 2006.
- [149] E. P. Ippen and C. V. Shank. *Techniques for measurement*, volume 18. 1977.
- [150] N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, and A. Nakamura. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles. *Chemical Physics*, 251(1-3) :215 – 226, 2000.
- [151] O. L. Muskens, N. Del Fatti, and F. Vallée. Femtosecond response of a single metal nanoparticle. *Nano Lett*, 6(3) :552–556, Mar 2006.
- [152] M. A. van Dijk, M. Lippitz, D. Stolwijk, and M. Orrit. A common-path interferometer for time-resolved and shot-noise-limited detection of single nanoparticles. *Opt. Express*, 15(5) :2273–2287, Mar 2007.
- [153] M. A. van Dijk. *Nonlinear-optical studies of single gold nanoparticles*. PhD thesis, University of Leiden, 2007.
- [154] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Phys. Rev. B*, 68(11) :115433–, September 2003.
- [155] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann. Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 80(19) :4249–, May 1998.
- [156] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G. P. Wiederrecht. Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 95(26) :267405, Dec 2005.
- [157] P. J. Schuck, D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, G. S. Kino, and W. E. Moerner. Improving the mismatch between light and nanoscale objects with gold bowtie nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 94(1) :017402, Jan 2005.
- [158] P Ghenuche. Mode mapping of plasmonic stars using tpl microscopy. *New Journal of Physics*, 10(10) :105013–, 2008.

- [159] K. Imura, T. Nagahara, and H. Okamoto. Near-field two-photon-induced photoluminescence from single gold nanorods and imaging of plasmon modes. *J. Phys. Chem. B*, 109(27) :13214–13220, July 2005.
- [160] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini, D. Brida, S. Maacuteteacutefi-Tempfli, M. Maacuteteacutefi-Tempfli, L. Duograve;, B. Hecht, G. Cerullo, and M. Finazzi. Dependence of the two-photon photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration. *Phys. Rev. B*, 80(4) :045411–, July 2009.
- [161] A. Hohenau, J. R. Krenn, J. Beermann, S. I. Bozhevolnyi, S. G. Rodrigo, L. Martin-Moreno, and F. Garcia-Vidal. Spectroscopy and nonlinear microscopy of au nanoparticle arrays : Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 73(15) :155404, Apr 2006.
- [162] D. Ten Bloemendal, P. Ghenuche, R. Quidant, I. Cormack, P. Loza-Alvarez, and G. Badenes. Local field spectroscopy of metal dimers by tpl microscopy. *Plasmonics*, 1(1) :41–44–44, 2006-03-01.
- [163] M. D. Wissert, K. S. Ilin, M. Siegel, U. Lemmer, and H. J. Eisler. Coupled nanoantenna plasmon resonance spectra from two-photon laser excitation. *Nano Letters*, 10(10) :4161–4165, October 2010.
- [164] L. Novotny. Allowed and forbidden light in near-field optics. ii. interacting dipolar particles. *J. Opt. Soc. Am. A*, 14(1) :105–113, Jan 1997.
- [165] L. Novotny. Allowed and forbidden light in near-field optics. i. a single dipolar light source. *J. Opt. Soc. Am. A*, 14(1) :91–104, Jan 1997.
- [166] A. Sanchot, G. Baffou, R. Marty, A. Arbouet, R. Quidant, C. Girard, and C. Dujardin. Plasmonic nanoparticle networks for light and heat concentration. *Article en cours de rédaction*, 20011.
- [167] S Kielich. Non-linear processes to result from multipole interactions between molecules and electromagnetic fields. *Proceedings of the Physical Society*, 86(4) :709, 1965.
- [168] J. C. Weeber, A. Dereux, Ch. Girard, G. Colas des Francs, J. R. Krenn, and J. P. Goudonnet. Optical addressing at the subwavelength scale. *Phys. Rev. E*, 62(5) :7381–7388, Nov 2000.

- [169] G. Mariotto, M. Montagna, G. Viliani, E. Duval, S. Lefrant, E. Rzepka, and C. Mai. Low-energy raman scattering from silver particles in alkali halides. *EPL (Europhysics Letters)*, 6(3) :239, 1988.
- [170] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, and K. Yamamoto. Low-frequency raman scattering from small silver particles embedded in *sio2* thin films. *Phys. Rev. B*, 44(12) :6243–6248, Sep 1991.
- [171] B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez, and M. Broyer. Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted raman scattering. *Phys. Rev. B*, 60(24) :17107–17111, Dec 1999.
- [172] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti, and F. Vallée. Resonant raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 115(8) :3444–3447, 2001.
- [173] E. Duval. Far-infrared and raman vibrational transitions of a solid sphere : Selection rules. *Phys. Rev. B*, 46(9) :5795–5797, Sep 1992.
- [174] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vallee. Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles. In *Physica B*, volume 316-317, pages 89–94, Lab. d’Opt. Quantique du CNRS, Ecole Polytech., Palaiseau, France, 2002. Nat. Sci. Found.
- [175] M. Pelton, J. E. Sader, J. Burgin, M. Liu, P. Guyot-Sionnest, and D. Gosztola. Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles. *Nat Nano*, 4(8) :492–495, August 2009.
- [176] M. A. van Dijk, M. Lippitz, and M. Orrit. Detection of acoustic oscillations of single gold nanospheres by time-resolved interferometry. *Phys. Rev. Lett.*, 95(26) :267406–, December 2005.
- [177] H. Staleva and G. V. Hartland. Transient absorption studies of single silver nanocubes. *J. Phys. Chem. C*, 112(20) :7535–7539, May 2008.
- [178] N. Combe, J. R. Huntzinger, and A. Mlayah. Vibrations of quantum dots and light scattering properties : Atomistic versus continuous models. *Phys. Rev. B*, 76(20) :205425, Nov 2007.
- [179] A. Tamura, K. Higeta, and T. Ichinokawa. Lattice vibrations and specific heat of a small particle. *J. Phys. C : Solid State Physics*, 15(24) :4975, 1982.

- [180] N. Nishiguchi and T. Sakuma. Vibrational spectrum and specific heat of fine particles. *Solid State Communications*, 38(11) :1073 – 1077, 1981.
- [181] Landau et Lifschitz. *Théorie de l'élasticité*. 1967.
- [182] H. Lamb. On the vibrations of an elastic sphere. *Proc. Lond. Math. Soc.*, 13 :189, 1882.
- [183] V. A. Dubrovskiy and V. S. Morozhnik. Natural vibrations of a spherical inhomogeneity in a elastic medium. *Isv. Earth Physics*, 17 :494, Sep 1984.
- [184] P. Zijlstra, A. L. Tchebotareva, J. W. M. Chon, M. Gu, and M. Orrit. Acoustic oscillations and elastic moduli of single gold nanorods. *Nano Lett.*, 8(10) :3493–3497, October 2008.
- [185] W. Y. Huang, W. Qian, P. K. Jain, and M. A. El-Sayed. The effect of plasmon field on the coherent lattice phonon oscillation in electron-beam fabricated gold nanoparticle pairs. *Nano Lett.*, 7(10) :3227–3234, October 2007.
- [186] H. Petrova, C. H. Lin, S. de Liejer, M. Hu, J. M. McLellan, A. R. Siekkinen, B. J. Wiley, M. Marquez, Y. Xia, J. E. Sader, and G. V. Hartland. Time-resolved spectroscopy of silver nanocubes : Observation and assignment of coherently excited vibrational modes. *J. Chem. Phys.*, 126(9) :094709, 2007.
- [187] L. Bonacina, A. Callegari, C. Bonati, F. vanMourik, and M. Chergui. Time-resolved photodynamics of triangular-shaped silver nanoplates. *Nano Lett.*, 6(1) :7–10, January 2006.
- [188] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54(1) :331–366, 2003.
- [189] A. Arbouet. *Réponse optique ultrarapide de nano-objets métalliques : effets de taille*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2004.
- [190] N. Del Fatti. *Dynamique électronique femtoseconde dans les systèmes métalliques*. PhD thesis, Ecole polytechnique, 1999.
- [191] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallee. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals. *Phys. Rev. B*, 61(24) :16956–16966, 2000.

- [192] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, 50(20) :15337–15348, Nov 1994.
- [193] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in ag and au. *Phys. Rev. B*, 51(17) :11433–11445, May 1995.
- [194] C. Voisin. *Etude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques*. PhD thesis, Université Paris XI - Orsay, 2001.
- [195] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallee, B. Prevel, E. Cottancin, J. Lerme, M. Pellarin, and M. Broyer. Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles. *Phy. Rev. Lett.*, 85(10) :2200–2203, 2000.
- [196] J. Lermé, G. Celep, M. Broyer, E. Cottancin, M. Pellarin, A. Arbouet, D. Christofilos, C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti, and F. Vallée. Effects of confinement on the electron and lattice dynamics in metal nanoparticles. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 34 :199–204, 2005.
- [197] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer. Electron-phonon scattering in metal clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 90(17) :177401–, April 2003.
- [198] M. Perner, S. Gresillon, J. März, G. von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K.-J. Berg, and G. Berg. Observation of hot-electron pressure in the vibration dynamics of metal nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 85(4) :792–795, Jul 2000.
- [199] J.H. Hodak, A. Henglein, and G.V. Hartland. Photophysics of nanometer sized metal particles : electron-phonon coupling and coherent excitation of breathing vibrational modes. *J. Phys. Chem. B*, 104(43) :9954–9965, 2000.
- [200] S. Link and M. A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 103(40) :8410–8426, October 1999.
- [201] V. Juvé, M. Scardamaglia, P. Maioli, A. Crut, S. Merabia, L. Joly, N. Del Fatti, and F. Vallée. Cooling dynamics and thermal interface resistance of glass-embedded metal nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 80(19) :195406, Nov 2009.

- [202] J. Burgin, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, W. Huang, and M. A. El-Sayed. Time-resolved investigation of the acoustic vibration of a single gold nanoprism pair. *J. Phys. Chem. C*, 112(30) :11231–11235, July 2008.
- [203] A. E. H. Love. *A treatise on the mathematical theory of elasticity*. 1927.
- [204] V. Juvé, A. Crut, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallée. Probing elasticity at the nanoscale : Terahertz acoustic vibration of small metal nanoparticles. *Nano Lett.*, 10(5) :1853–1858, May 2010.
- [205] Lucien Saviot, Caleb H. Netting, and Daniel B. Murray. Damping by bulk and shear viscosity of confined acoustic phonons for nanostructures in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 111(25) :7457–7461, 2007.
- [206] R. Marty, A. Arbouet, C. Girard, J. Margueritat, J. Gonzalo, and C. N. Afonso. Sculpting nanometer-sized light landscape with plasmonic nanocolumns. *J. Chem. Phys.*, 131(22) :224707, December 2009.
- [207] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Adv. Mater.*, 13(18) :1389–1393, 2001.
- [208] J. Margueritat, J. Gonzalo, C.N. Afonso, M.I. Ortiz, and C. Ballesteros. Production of self-aligned metal nanocolumns embedded in an oxide matrix film. *Appl. Phys. Lett.*, 88(9) :93107–931, 20060227.
- [209] J. Burgin, P. Langot, A. Arbouet, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, F. Valle, A. Mlayah, M. D. Rossell, and G. Van Tendeloo. Acoustic vibration modes and electron lattice coupling in self-assembled silver nanocolumns. *Nano Lett.*, 8(5) :1296–1302, May 2008.
- [210] B. T. Draine and P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A And Vision*, 11(4) :1491–1499, April 1994.
- [211] B. T. Draine. Scattering by interstellar dust grains. i. optical and ultraviolet. *Astrophysical Journal*, 598(2) :1017–1025, December 2003.
- [212] M. J. Collinge and B. T. Draine. Discrete-dipole approximation with polarizabilities that account for both finite wavelength and target geometry. *J. Opt. Soc. Am. A*, 21(10) :2023–2028, October 2004.

- [213] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. 1985.
- [214] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis. Optical nonlinearities of small metal particles : surface-mediated resonance and quantum size effects. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(12) :1647–1655, December 1986.
- [215] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6(12) :4370–, December 1972.
- [216] H. Ehrenreich and H. R. Philipp. Optical properties of ag and cu. *Phys. Rev.*, 128(4) :1622–, November 1962.
- [217] A. Kawabata and R. Kubo. Electronic properties of fine metallic particles. ii. plasma resonance absorption. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 21(9) :1765–.
- [218] R. Ruppin. Optical absorption by a small sphere above a substrate with inclusion of nonlocal effects. *Phys. Rev. B*, 45(19) :11209–, May 1992.
- [219] M. Boustimi, J. Baudon, P. Feron, and J. Robert. Optical properties of metallic nanowires. *Opt. Com.*, 220(4-6) :377–381, May 2003.
- [220] F. J. Garcia de Abajo. Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides. *J. Phys. Chem. C*, 112(46) :17983–17987, November 2008.
- [221] J. M. McMahon, S. K. Gray, and G. C. Schatz. Optical properties of nanowire dimers with a spatially nonlocal dielectric function. *Nano Lett.*, 10(9) :3473–3481, September 2010.
- [222] J. M. McMahon, S. K. Gray, and G. C. Schatz. Nonlocal optical response of metal nanostructures with arbitrary shape. *Phys. Rev. Lett.*, 103(9) :097403–, August 2009.
- [223] L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P. M. Adam, and P. Royer. Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy. *Nano Lett.*, 8(3) :935–940, March 2008.
- [224] X. Wu, J. Zhang, and Q. Gong. Metal-insulator-metal nanorod arrays for subwavelength imaging. *Opt. Express*, 17(4) :2818–2825, February 2009.
- [225] A. Pinchuk and G. Schatz. Collective surface plasmon resonance coupling in silver nano-shell arrays. *Appl. Phys. B : Lasers and Optics*, 93(1) :31–38, 2008-10-01.

- [226] O. J. F. Martin, C. Girard, and A. Dereux. Dielectric versus topographic contrast in near-field microscopy. *J. Opt. Soc. Am. A*, 13(9) :1801–1808, September 1996.
- [227] Girard C., Dereux A., and Weeber J. C. Near-field optical contrasts in the fresnel evanescent wave. *Phys. Rev. E*, 58(1) :1081–, July 1998.
- [228] A. Ono, J. Kato, and S. Kawata. Subwavelength optical imaging through a metallic nanorod array. *Phys. Rev. Lett.*, 95(26) :267407–4, December 2005.
- [229] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stephan, F. J. Garcia de Abajo, M. Tence, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, and C. Colliex. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nat Phys*, 3(5) :348–353, May 2007.
- [230] F. J. Garcia de Abajo and M. Kociak. Electron energy-gain spectroscopy. *New Journal of Physics*, 10(7) :073035–, 2008.
- [231] G. Boudarham, N. Feth, V. Myroshnychenko, S. Linden, J. Garcia de Abajo, M. Wegener, and M. Kociak. Spectral imaging of individual split-ring resonators. *Phys. Rev. Lett.*, 105(25) :255501–, December 2010.

Bibliographie

Annexe : Etudes de réseaux denses de nano-colonnes d'argent auto-assemblées

1 Mesures expérimentales :

Dans le cadre d'une collaboration avec J. Gonzalo, C. N. Afonso (institut d'optique du CSIC de Madrid), A. Mlayah et C. Girard (CEMES), les propriétés optiques de réseaux denses de nano-colonnes d'argent de très faibles dimensions ont été étudiées [206] afin d'expliquer leurs propriétés optiques différentes de celles d'objets isolés de même morphologie [200, 207, 208]. Ces objets ont été obtenus par ablation laser (Pulsed Laser Deposition (PLD)) [208]. Leur diamètre est compris entre 2 et 3 nm et leur hauteur varie entre 6 nm et 15 nm (figure (I.2a)). La distance inter-objet dans l'échantillon est de l'ordre du diamètre des nano-colonnes (figure A.1a). Celles-ci sont incluses dans une matrice d'alumine amorphe α - Al_2O_3 de permittivité diélectrique $\epsilon_{\text{env}} = 2.79$. Comme nous l'avons vu sur la figure (I.3b), le champ électromagnétique s'étend sur des distances supérieures à la taille de l'objet. Cela signifie que le couplage électromagnétique entre les nano-colonnes doit être pris en compte pour analyser correctement les mesures expérimentales.

Dans la suite, les nano-colonnes sont modélisées par des cylindres de diamètre $D = 2.4 \text{ nm}$ et de hauteur $H = 8.6 \text{ nm}$. Ces valeurs correspondent aux valeurs moyennes mesurées en microscopie électronique en transmission (figure (A.1a)). La figure (A.1b) montre le spectre d'extinction des nano-colonnes obtenu en incidence normale (mode s) et avec un angle de 35° (mode p) [209]. Selon la polarisation du champ, la position de la résonance plasmon est décalée. Le spectre mesuré présente une résonance à $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ appelée résonance plasmon de surface transverse (RPST) qui est liée à l'oscillation collective des électrons le long du petit axe des nano-colonnes. La forme allongée des objets lève la dégénérescence des modes plasmon de surface et une seconde résonance apparaît en mode p à une longueur d'onde $\lambda \approx$

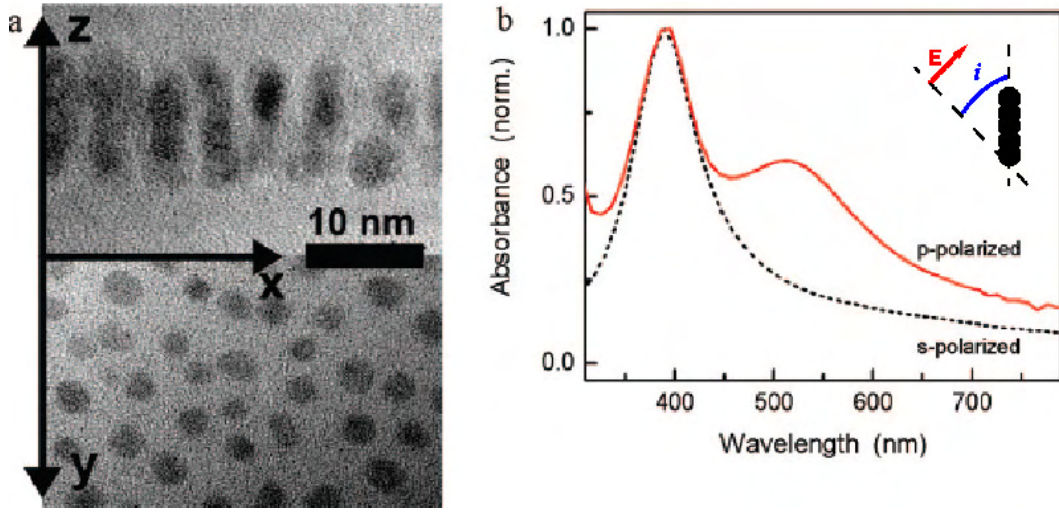


Figure A.1 – (a) Images en vue plane et en section transverse obtenues en microscopie électronique en transmission. (b) Spectres d'extinction obtenus en polarisation *s* (traits pointillés) et en polarisation *p* avec un angle d'incidence de 75 degrés (trait plein) [209].

550nm. Celle-ci est appelée résonance plasmon de surface longitudinale (RPSL) et correspond à l'oscillation collective des électrons le long du grand axe des nano-colonnes. La RPSL se trouve à une plus grande longueur d'onde que la RPST car la force de rétroaction induite par le champ électrique de dépolarisation agissant sur le mouvement électronique diminue lorsque l'amplitude d'oscillation des électrons augmente. Afin d'interpréter les spectres expérimentaux, on a simulé des réseaux denses de nano-colonnes d'argent. A cause de la complexité de la structure, le programme public DDSCAT développé par Draine et Flatau [210–212] a été utilisé car l'algorithme de résolution du système auto-cohérent (méthode itérative des gradients conjugués) est plus performant.

2 Modification de la constante diélectrique liée au confinement

Afin de simuler la réponse optique de l'argent, la constante diélectrique mesurée par Palik est utilisée [213]. Pour des objets de si petite taille, le confinement du mouvement électronique impose de modifier la constante diélectrique du matériau massif [32, 214]. Les propriétés intrabandes des électrons de la bande de conduction des métaux nobles sont décrites par le modèle de Drude [215] :

2 Modification de la constante diélectrique liée au confinement

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0(\omega))}, \quad (1)$$

où ω_p est la fréquence plasma du métal et $\gamma_0(\omega)$ est le taux de collision optique¹. La contribution des autres électrons à la constante diélectrique est décrite par un terme inter-bande notée $\delta\epsilon^{ib}(\omega)$ [216]. Celle-ci est non nulle dès lors que l'énergie du photon permet d'atteindre un état libre de la bande de conduction (principe d'exclusion de Pauli). Dans les métaux nobles, cette contribution est relativement importante et est essentiellement due aux transitions entre la bande d et la bande de conduction s-p. On peut montrer que $\delta\epsilon^{ib}(\omega)$ est inchangé jusqu'à des tailles de 2 nm [32]. Pour décrire les nano-colonnes, nous utilisons donc la constante diélectrique du matériau massif en remplaçant le taux de collision optique par :

$$\gamma(\omega) = \gamma'_0(\omega) + g_s(\omega) \frac{v_F}{D}, \quad (2)$$

où v_F est la vitesse des électrons de Fermi du métal et D est la taille caractéristique de la particule. Le premier terme $\gamma'_0(\omega)$ est similaire au taux de relaxation intrinsèque du métal massif alors que le second est une conséquence du confinement du mouvement électronique. Classiquement, ce terme s'interprète comme une limitation du libre parcours moyen des électrons dans la nanoparticule à cause de la diffusion de ces derniers sur la surface ($\frac{v_F}{D}$ étant l'inverse du temps mis par un électron de Fermi pour traverser la nanoparticule). Cette approche a été validée par un calcul quantique exact dans le cas d'une nanosphère [214, 217]. L'objet considéré étant une nano-colonne, il serait à priori possible de définir un confinement transverse selon le petit axe et un confinement longitudinal selon le grand axe. Dans les simulations présentées ci-après, un confinement isotrope correspondant à celui donné par une sphère de volume équivalent a été utilisé. Dans le cas de ces nano-colonnes d'argent de très faibles dimensions, ce terme supplémentaire lié au confinement est 15 fois plus important que le terme de relaxation intrinsèque ($\hbar g_s(\omega) \frac{v_F}{D} = 300$ meV et $\hbar \gamma_0(\omega) = 20$ meV [215]) et ne doit pas être négligé. Les calculs présentés ci-dessous ont été réalisés en utilisant la constante diélectrique de l'argent massif avec la modification décrite ci-dessus :

1. Le taux moyen de collisions optiques des électrons $\gamma_0(\omega)$ est relié à l'absorption de l'objet par la partie imaginaire de la constante diélectrique (équation (I.29)). Cela correspond à un processus à trois corps où une collision électron-électron ou électron-phonon a lieu en même temps que l'absorption d'un photon de fréquence ω afin de conserver à la fois l'impulsion et l'énergie.

$$\epsilon_{Ag}^{Nano}(\omega) = \epsilon_{Ag}^{Bulk}(\omega) - \epsilon_{Drude}^{\gamma_0}(\omega) + \epsilon_{Drude}^{\gamma}(\omega). \quad (3)$$

Dans le cadre de notre modèle, nous avons supposé une réponse locale de la matière. Afin de décrire l'influence des hautes fréquences spatiales à l'origine de la localisation du champ, une théorie non-locale de la constante diélectrique peut être utilisée (modèle hydrodynamique ou de Lindhardt) [218–220]. Il n'existe pas aujourd'hui de modèle capable de tenir compte de cet effet pour des structures tridimensionnelles mais des travaux récents sur des structures plasmoniques bidimensionnelles ont montré que cet effet pouvait être important pour des systèmes de faible taille (inférieure à 2 nm) ou présentant des points anguleux [221, 222]. Etant donné la complexité de notre système, ce terme sera négligé dans la suite.

3 Mise en évidence du couplage : cas de deux nano-colonnes

Afin d'interpréter le décalage des résonances mesurées expérimentalement par rapport au cas d'une nano-colonne isolée [200, 207, 208, 223], nous avons calculé la réponse de deux nano-colonnes pour différentes séparations afin d'estimer l'influence du couplage électromagnétique entre objets sur les positions des RPS [224, 225]. La figure (A.2) montre l'évolution de la section

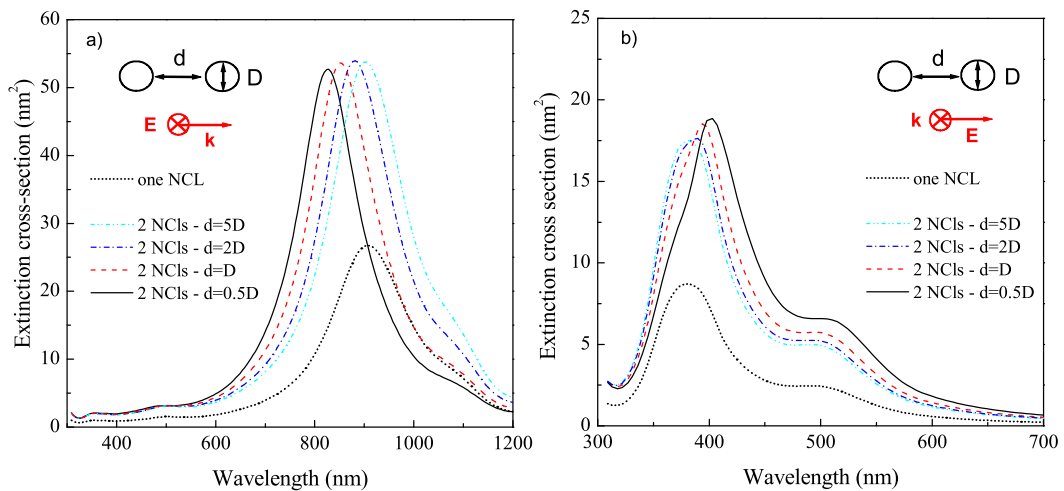


Figure A.2 – Evolution de la section efficace d'extinction de deux nano-colonnes d'argent en fonction de la distance inter-particule pour une onde plane polarisée le long de la hauteur en (a) et du diamètre en (b).

efficace d'extinction de deux nano-colonnes d'argent en fonction de leur séparation. Lorsque la

3 Mise en évidence du couplage : cas de deux nano-colonnes

distance entre les objets est importante (distance inter-particule supérieure à cinq fois le diamètre typiquement), le couplage électromagnétique est négligeable et la position de la résonance de deux nano-colonnes est identique à celle d'une nano-colonne isolée. Par contre, lorsque la distance entre nano-colonnes diminue, le couplage électromagnétique induit une modification de la réponse optique en champ lointain : la RPSL est décalée vers les courtes longueurs d'onde (figure (A.2a)) alors que la RPST présente une tendance opposée (figure (A.2b)). Pour le comprendre, et puisque la taille du système étudié (environ 10 nm) est très petite comparée à la longueur d'onde optique, les effets de retard peuvent être négligés et les tendances observées peuvent s'interpréter en considérant le diagramme de champ d'un dipôle en champ proche (figure (A.3a)). Ce diagramme diffère de celui obtenu pour le rayonnement d'un dipôle en champ

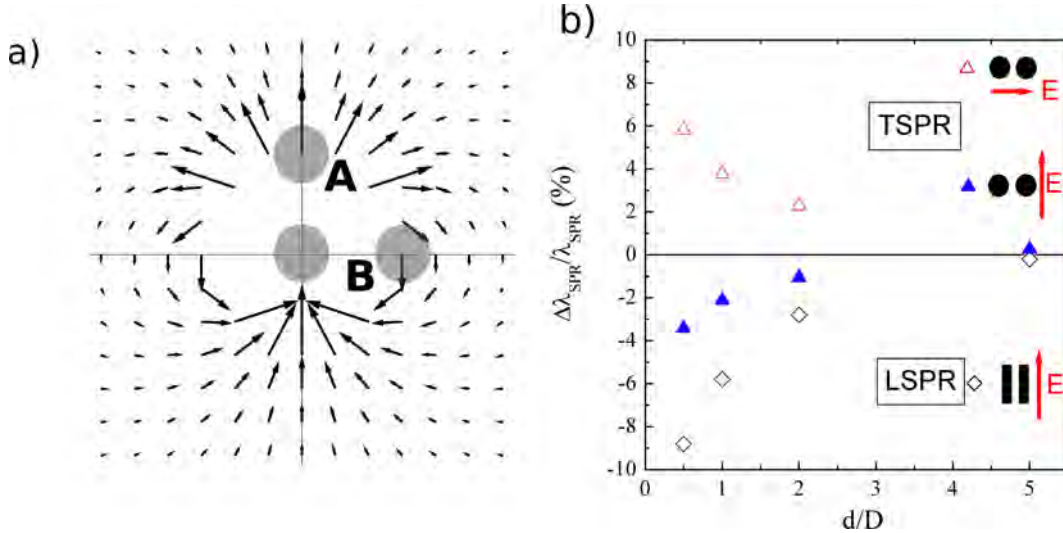


Figure A.3 – (a) Schéma représentant le champ proche électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \lambda)$ dû à un dipôle oscillant positionné sur la particule centrale (chaque particule représentant une nano-colonne en coupe). (b) Evolution des positions des RPS (par rapport à la nano-colonne isolée) pour différentes séparations inter-particules (exprimées en unité du diamètre) pour un champ électrique polarisé selon le petit ou le grand axe.

lointain. En particulier, on peut noter que le champ électrique est le plus intense dans la direction du dipôle en champ proche alors que, en champ lointain, il est minimum dans la direction du dipôle et maximum dans la direction orthogonale. Cette spécificité permet de comprendre que le champ proche optique peut avoir une distribution spatiale du champ électrique mimant la forme des nano-objets étudiés. On constate que pour un champ électrique incident polarisé selon le grand axe des nano-colonnes, le champ électrique émis par un objet va s'ajouter constructivement au champ de dépolarisation présent à l'intérieur de l'objet voisin. Par ce biais, la force de rétro-action agissant sur le mouvement des électrons de conduction va être augmentée par la présence d'objets à proximité et le mode longitudinal sera décalé vers les

hautes énergies. Si l'on considère un champ électrique incident polarisé selon le petit axe de la nano-colonne, comme cela est représenté sur la figure (A.3a), le champ électrique généré par un objet peut diminuer (champ électrique parallèle à l'axe inter-particule (cas A)) ou augmenter (champ électrique orthogonal à l'axe inter-particule (cas B)) le champ de dépolarisation interne dans un objet voisin selon la configuration. Sur la figure (A.3b), on observe effectivement que le mode transverse peut être décalé vers le bleu ou vers le rouge selon l'orientation du champ électrique. Comme cela est représenté sur la figure (A.3a), la norme du champ électrique est deux fois plus importante dans la direction du dipôle que dans une direction orthogonale pour une même distance. Le plus grand décalage vers le rouge observé sur la figure (A.3b) pour une polarisation selon le petit axe de la nano-colonne provient donc de cet effet de champ proche optique.

4 Réseaux de nano-colonnes :

L'étude sur deux nano-colonnes montre que le couplage électromagnétique entre les nano-colonnes modifie la position des résonances. Ainsi, l'interprétation des spectres expérimentaux nécessite de simuler des réseaux de nano-colonnes. La séparation inter-objets a été fixée à deux fois le diamètre des nano-colonnes à partir des images de microscopie électronique en transmission (figure (A.1a)). Sur la figure (A.4), un fort décalage vers le bleu du mode longitudinal

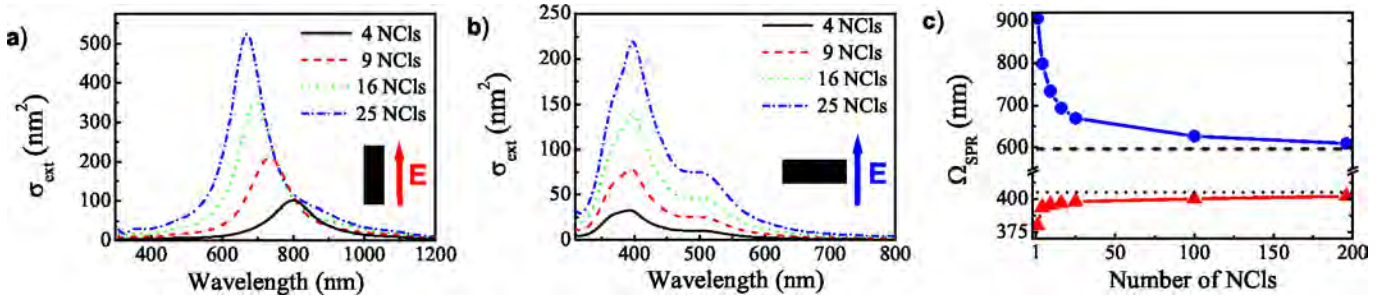


Figure A.4 – Sections efficaces d'extinction associées à des réseaux carrés de nano-colonnes d'argent pour un champ électrique polarisé selon (a) le grand axe et (b) le petit axe. (c) Evolution des RPST (ligne bleue avec des points) et RPSL (ligne rouge avec des triangles) en fonction du nombre de nano-colonnes. Le cas de réseaux infinis obtenus avec des conditions aux limites périodiques sont représentés en tirets et pointillés pour la RPSL et la RPST respectivement.

(de 906nm à 596nm) et un décalage vers le rouge du mode transverse (de 374nm à 407nm) sont observés lorsque l'on passe d'une nano-colonne isolée à un réseau infini de nano-colonnes. Cette convergence lente des positions des résonances vers le cas d'un réseau infini provient probablement des effets de bord qui restent importants tant que le nombre d'objets sur le bord

du réseau n'est pas négligeable devant le nombre d'objets dans le réseau.

5 Influence de la forme :

Bien que la prise en compte du couplage électromagnétique explique les positions des résonances, le rapport entre l'amplitude du mode longitudinal et transverse n'est pas satisfaisant. En effet, l'amplitude calculée de la RPSL est beaucoup plus importante que celle de la RSPT alors que le rapport inverse est mesuré expérimentalement. Afin d'analyser cette différence, la forme exacte des nano-colonnes doit être considérée. Le cliché de microscopie électronique en transmission (figure (A.1a)) montre que les nano-colonnes n'ont pas une forme de cylindre idéal et que chacune a une forme différente. Pour évaluer l'impact de la forme et de la dispersion de forme, trois cas sont comparés à la figure (A.5) : (i) neuf cylindres identiques idéaux (comme ceux étudiés jusqu'à présent), (ii) neuf cylindres identiques présentant des noeuds et des ventres et (iii) neuf cylindres différents ayant des formes comparables à celle présentée au cas (ii) en conservant dans les trois cas le même volume, rapport d'aspect et environnement. Une forte modification de la réponse optique est alors observée sur la figure (A.5). En effet,

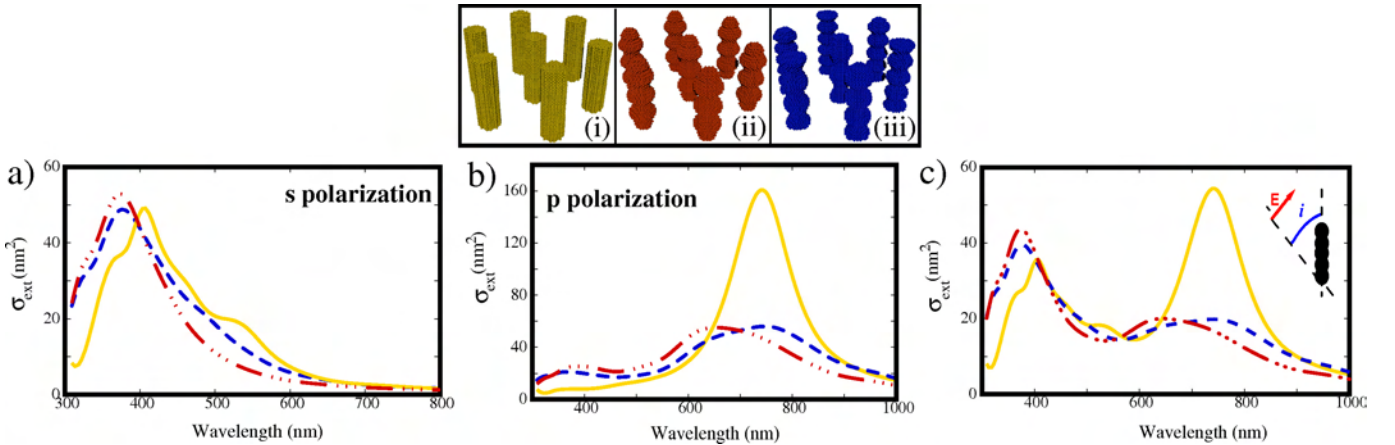


Figure A.5 – Sections efficaces d'extinction associées à trois réseaux carrés de neuf nano-colonnes d'argent pour un champ électrique polarisé selon (a) le petit axe, (b) le grand axe, et (c) une polarisation p mimant la configuration expérimentale (angle d'incidence de 75 degrés dans le vide et donc de 35 degrés dans l'alumine).

la figure (A.5b) révèle un léger décalage vers le rouge ainsi qu'une amplitude trois fois plus intense pour le mode longitudinal du cylindre idéal comparée à celle obtenue sur les objets nano-structurés. La forme des nano-colonnes modifie également de façon importante la largeur des résonances. Ces observations peuvent s'interpréter par la plus grande difficulté à mettre en oscillation le gaz d'électrons sur ces objets bombés et mettent en évidence que l'hétérogénéité

des structures induit un élargissement de la résonance. Egalement, l'épaule autour de 500 nm dans le cas d'un cylindre idéal n'apparaît plus lorsque l'on considère les formes réelles des objets. Les cas (ii) et (iii) donnent des résultats très similaires et montrent que la dispersion de forme entre les objets ne joue pas un rôle prépondérant (seule la largeur des résonances est modifiée à cause d'une contribution inhomogène à la largeur de la résonance provenant de l'hétérogénéité des nano-colonnes dans le cas (iii)). Enfin, sur la figure (A.5c) reproduisant la configuration expérimentale, on observe que la prise en compte de la forme réelle observée en microscopie électronique est nécessaire pour décrire correctement l'amplitude relative des résonances (à comparer aux résultats expérimentaux présentés à la figure (A.1)).

6 Comparaison expérience-théorie :

Pour conclure cette étude et retrouver les résultats expérimentaux, un calcul sur un réseau carré de 21 nano-colonnes identiques mimant leur forme réelle a été réalisé. Un champ électrique incident polarisé en mode p avec un angle d'incidence de 35 degrés et une distance inter-nanocolonne de 1.8 diamètres ont été choisis afin de reproduire le plus précisément possible la configuration expérimentale. La figure (A.6) présente la réponse optique expérimentale

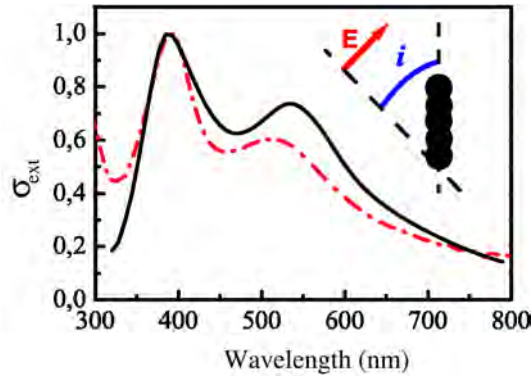


Figure A.6 – Spectre d'extinction calculé pour un champ électrique polarisé en mode p sur un réseau carré de 21 nano-colonnes d'argent (trait continu noir). La courbe rouge correspond au spectre d'absorption expérimental où la RPST a été normalisée avec le résultat des simulations.

en rouge et le résultat théorique après normalisation. L'accord ainsi obtenu est très satisfaisant. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de la forme et du couplage électromagnétique (distance entre objets et effet de réseau) sur la position et l'amplitude des résonances. Cette modification de la résonance plasmon de surface due au couplage électromagnétique entre nanoparticules métalliques a déjà fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. La spécificité de ce travail a été d'analyser un système complexe (obtenu par une

méthode originale) de très faible dimension qui permet une analyse simple des mécanismes de couplage inter-objets.

7 Etude des propriétés de champ proche optique :

Pour aller plus loin, les propriétés particulières en champ proche optique consécutives à l'interaction de deux nano-colonnes d'argent ont été étudiées avec la méthode de Green. La figure

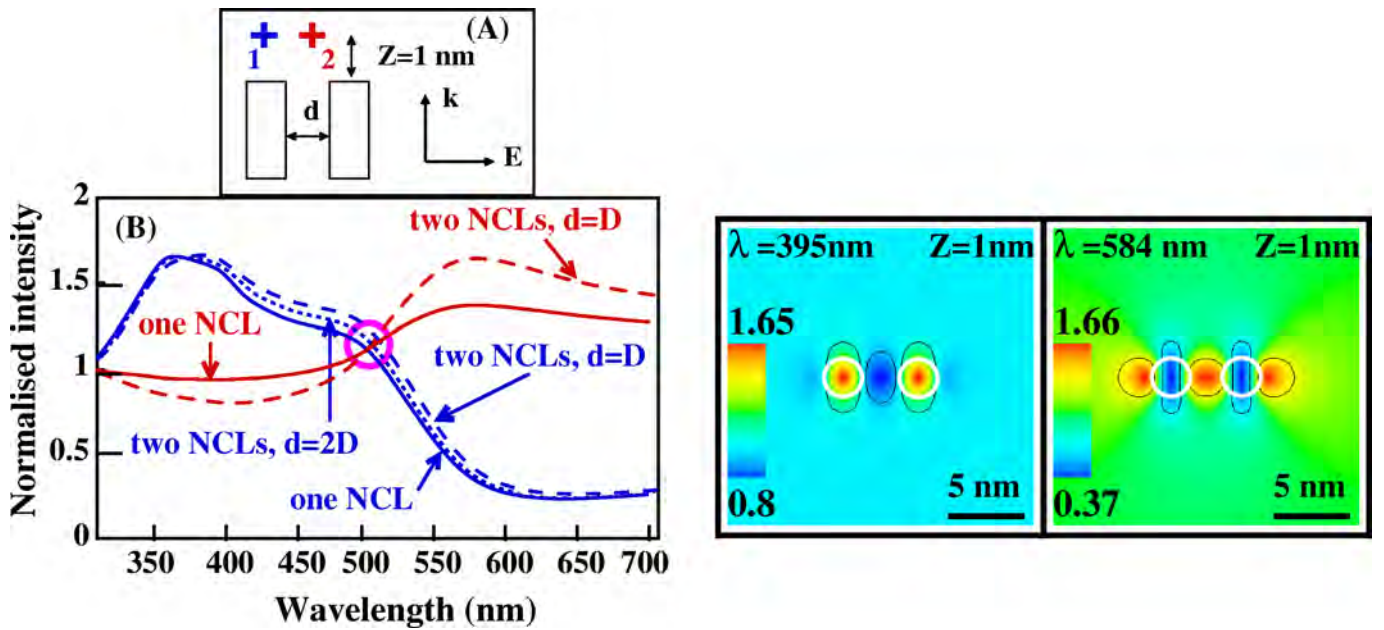


Figure A.7 – (a) Deux nano-colonnes d'argent séparées d'une distance d sont éclairées par un champ électrique polarisé selon l'axe inter-objets. (b) Spectres de champ proche optique calculés 1 nm au-dessus d'une ou deux nano-colonnes incluses dans une matrice d'alumine. (c) et (d) Cartes de champ proche réalisées à 1 nm au-dessus de la structure pour deux longueurs d'onde différentes.

(A.7b) présente les spectres de champ proche calculés au-dessus et entre deux nano-colonnes d'argent. A $\lambda = 500 \text{ nm}$, un croisement (marqué par un cercle violet) apparaît entre ces spectres. Selon que la longueur d'onde est supérieure ou inférieure à cette valeur, les contrastes aux points (1) et (2) sont inversés. Ce comportement met en évidence la possibilité de créer des points chauds (intensité exaltée) ou des dépressions de champ (absence de champ) à l'échelle nanométrique au voisinage des objets. De plus, le couplage électromagnétique entre nano-colonnes renforce cet effet comme le montre la comparaison des spectres en fonction de la distance entre nano-colonnes ($d = \infty$, $d=2D$ et $d=D$). Les cartes d'intensités (A.7c) et (A.7d) réalisées à 1 nm au-dessus des nano-colonnes pour $\lambda = 395 \text{ nm}$ et $\lambda = 584 \text{ nm}$ permettent de visualiser cette forte localisation de l'énergie électromagnétique en champ proche optique. L'obtention d'un

contraste négatif pour $\lambda > 500$ nm au-dessus des nano-colonnes (figure (A.7d)) pour une illumination en mode s (champ électrique orthogonal à l'axe principal des nano-colonnes comme cela est représenté sur la configuration de la figure (A.7a)) correspond à celui calculé et mesuré sur des nano-objets diélectriques [139, 226, 227]. En revanche, le contraste positif au-dessus des nano-colonnes pour $\lambda < 500$ nm provient du caractère métallique de la nano-colonne.

Cette étude de la répartition du champ proche optique au voisinage de deux nano-colonnes d'argent illustre la possibilité de concentrer et d'exalter le champ électromagnétique dans des zones sub-longueurs d'onde dans le champ proche optique. Dans cette étude, le changement de longueur d'onde permet de déplacer en champ proche optique la localisation de l'énergie à l'échelle de quelques nanomètres (au-dessus ou entre les nano-colonnes). Récemment, la possibilité d'imager optiquement par des cylindres d'argent sub-longueurs d'onde grâce à ce phénomène a été proposé par Ono [228]. Pour notre système, la mesure expérimentale directe de ces champs optiques très confinés est hors de portée des microscopes optiques de champ proche comme le SNOM. En revanche, la spectroscopie par perte d'énergie d'électron semble être une alternative intéressante pour mesurer ces propriétés avec une résolution suffisante [120, 229–231].

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de l'interaction entre une onde électromagnétique et des nanostructures plasmoniques complexes ou hybrides à différentes échelles d'espace et de temps.

D'un point de vue théorique, nous nous sommes intéressés à la réponse optique originale de nanostructures de métaux nobles caractérisée par des résonances plasmon de surface (RPS) liées à l'excitation collective des électrons de conduction. A travers différents exemples, nous avons montré que les interactions électromagnétiques entre nanostructures plasmoniques modifient la localisation et l'exaltation de l'intensité en champ proche optique et se traduisent par un décalage spectral des RPS. Nous avons alors calculé la densité volumique de charges et identifié les modes multipolaires excités dans ces nanostructures. Ensuite, nous avons utilisé les variations du champ électrique à proximité de nanostructures plasmoniques pour modifier la durée de vie, l'intensité de fluorescence ainsi que la statistique de photons de centres émetteurs. En particulier, nous avons montré que le temps moyen entre l'émission de deux photons consécutifs par un fluorophore pouvait être contrôlé en modifiant son environnement.

Parallèlement à ces calculs, les propriétés optiques de nanostructures plasmoniques individuelles ont été étudiées expérimentalement. Nous avons caractérisé leurs RPS en champ lointain par des mesures d'extinction. La topographie du champ électrique à leur voisinage a été réalisée à différentes longueurs d'onde par la spectroscopie de photoluminescence à deux photons. La comparaison de ces deux signaux sur objets individuels a révélé l'existence d'un décalage spectral des résonances dont l'origine est discutée. La dynamique temporelle de nanostructures lithographiées d'or a finalement été étudiée en spectroscopie femtoseconde. La forte sensibilité de la position de la RPS à la forme et à la taille des objets nous a permis de détecter les modes de vibration acoustique excités dans des nano-anneaux individuels suite à l'absorption d'énergie lumineuse. Nous avons alors identifié les modes observés puis mis en évidence l'effet de l'environnement sur l'amortissement des vibrations acoustiques.

Mots-clés :

nanophotonique

plasmonique

densité de charge

fluorescence de nanostructures hybrides

statistique de photons émis

nano-objet individuel

absorption/extinction

photoluminescence à deux photons

spectroscopie femtoseconde

vibrations acoustiques

Abstract

The interaction between an electromagnetic field and complex plasmonic nanostructures has been studied at different scales of space and time.

From a theoretical point of view, the original optical response of noble metal nanostructures characterized by surface plasmon resonances (SPR) related to the collective excitation of conduction electrons has been investigated. Through various examples, we have shown that electromagnetic interactions between plasmonic nanostructures change both the distribution and the exaltation of the near-field optical intensity and result in a redshift of the SPR. We have then calculated the induced charge density and we have identified the multipolar modes excited in these nanostructures. Besides, we have used the peculiar distribution of the electric field near plasmonic nanostructures to change the lifetime, the fluorescence intensity and the photon statistics of an emitter. In particular, we have demonstrated that the average time between the emission of two consecutive photons by an isolated fluorophore can be controlled by changing its environment.

In addition to these calculations, the optical properties of individual plasmonic nanostructures have been studied experimentally. We have characterized their SPR in the far-field by measurements of extinction. The topography of the electric field in their vicinity has been carried out at different wavelengths by two-photon photoluminescence spectroscopy. The comparison of these two signals on individual objects has revealed a redshift of resonances whose origin is discussed. The vibrational dynamics of lithographically designed gold nanostructures has finally been studied by femtosecond spectroscopy. The high sensitivity of the position of the SPR to the shape and size of objects has allowed us to detect acoustic vibration modes excited in individual nano-rings after the absorption of light energy. We have then identified the observed modes and evidenced the effect of environment on the damping of the acoustic vibrations.

Keywords : nanophotonics, plasmonic, charge density, photon statistics, individual nano-object, absorption/extinction, two-photon photoluminescence, femtosecond spectroscopy, acoustic vibrations